Министерство образования и науки Украины
Запорожская Государственная инженерная академия

И. Ф. ЧЕРВОНЫЙ, В. Н. БРЕДИХИН, В. П. ГРИЦАЙ,
В. С. ИГНАТЬЕВ, А. М. ВЕРХОВЛЮК, Г. А. ПОЛЯКОВ

ЦВЕТНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ УКРАИНЫ

Том 2

МЕТАЛЛУРГИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

МОНОГРАФИЯ

Запорожье
ЗГИА
2015

УДК 669.2/8(477)
ББК 34.33
Ц275

Рекомендовано к печати:
решением ученого совета Запорожской государственной инженерной академии
(протокол № 13 от 30.12.2014 г.)

Рецензенты:
В. П. Иващенко, доктор технических наук профессор, лауреат Государственной премии Украины в отрасли науки и техники, первый проректор Национальной металлургической академии Украины (г. Днепропетровск),
В. П. Горбатенко, доктор технических наук, профессор Донецкого национального технического университета (г. Донецк);
В. Г. Нефедов, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой технической электрохимии Украинского государственного химико-технологического университета (г. Днепропетровск)

Ц 275 Цветная металлургия Украины Том 2. Металлургия благородных металлов: монография / Червоный И.Ф., Бредихин В.Н., Грицай В.П., и др., под ред. доктора технических наук, профессора Червоного И.Ф.; Запорожская государственная инженерная академия. - Запорожье: ЗГИА, 2015. – 320 с.
ISBN 978-966-97466-1-0

Монография содержит сведения о современных технологических схемах и аппаратурном оформлении процессов при обогащении, пирометаллургическом производстве, в т.ч. при аффинаже, а также при выделении из растворов при гидрометаллургических процессах. Приведено не только выполнение требований по получению соответствующего качества и количества этих металлов и комплексность переработки руды, но и выполнение все возрастающих экологических требований, что подчеркивает значимость вовлечения в современный технологический процесс вторичного сырья, содержащего благородные металлы.

Монография предназначена для широкого круга научных и инженерно-технических работников, производственников - металлургов, технологов, химиков, обогатителей, горняков и других специалистов, деятельность которых связана с переработкой рудного минерального сырья и отходов благородных металлов, а также для аспирантов и студентов горных и металлургических специальностей.

УДК 669.2/8(477)
ББК 34.33

ISBN 978-966-97466-1-0

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ

Задачей данной монографии является системное изложение процессов переработки рудного и вторичного сырья содержащего благородные металлы – золото (Au), серебро (Ag), платины (Pt), палладия (Pd), иридия (Ir), родия (Rh), осмия (Os). Материал в монографии представлен в порядке их исторического освоения, технического развития, а также перспектив применения благородных металлов и их сплавов.

Основу научно-технических и промышленных революций всегда составляли материалы. Развитие новых материалов происходит стремительными темпами по следующей схеме: металлы, сплавы, композиты, гибридные материалы, наноматериалы. Своим развитием они обязаны не столько научно-техническому прогрессу, сколько социально экономическим факторам. При этом открытие металла и его развитие (освоение) происходит по стандартной схеме – открытие, исследование физических и химических свойств и бурное внедрение в промышленности. Использование (потребность) в промышленности может периодически возрастать по мере развития новых отраслей. Так, если потребление благородных металлов в электронных лампах принять за 1,0, то для производства полупроводниковых приборов потребность благородных металлов возросла в 2…3 раза. При этом потребление благородных металлов для электронных ламп снижается, а на производство полупроводниковых изделий, в том числе, микросхем и чипов – растет.

Для единообразия представления материалов при его изложении по каждому представителю благородного металла в монографии придерживается следующая схема изложения: характеристика элемента; физические и химические свойства; основные руды благородных металлов и их распространение по континентам и странам; динамика производства и структура потребления; основные сплавы, характеристики и особенности их производства.

ВВЕДЕНИЕ

Металлургия благородных металлов является отраслью науки и техники, в сферу которой входит: добыча, обогащение, пиро- и гидрометаллургия золота, серебра и металлов платиновой группы [1, 2, 26]. В группу благородных металлов входят восемь элементов: два (Au и Ag) из первой группы Периодической системы Д.И. Менделеева и шесть (Pt, Pd, Rh, Ir, Ru, Os) - из восьмой. Металлы платиновой группы (МПГ) делят на две триады по плотности: легкие - Pd, Rh, Ru, (~12000 кг/м^3) и тяжелые - Pt,Ir,Os, (~22000 кг/м^3). Данная монография содержит сведения о современных технологических схемах и аппаратурном оформлении процессов при обогащении, пирометаллургическом производстве, в т.ч. при аффинаже, а также выделении из растворов при гидрометаллургических процессах.

Содержание благородных металлов в рудах довольно низкое, тем не менее, во всем мире вкладываются огромные средства на разведку новых месторождений, горные и обогатительные работы, металлургию и технологию получения благородных металлов и их сплавов. Эти затраты окупаются не только высокой стоимостью благородных металлов, но и приоритетным использованием благородных металлов и их сплавов в ряде отраслей техники, в частности, имеющих оборонное значение. В этом технологическом цикле пиро- и гидрометаллургические перелелы занимают особое место. Во-первых, содержание благородных металлов в руде все ниже, а добыча их требует все больше затрат; во-вторых, руды и концентраты имеют все более сложный минералогический состав; в-третьих, потребители (промышленность) предъявляют постоянно растущие требования к чистоте конечной продукции и увеличению количества выпускаемых благородных металлов. При этом следует учитывать не только выполнение требований по получению соответствующего качества и количества этих металлов и комплексность переработки руды, но и выполнение все возрастающих экологических требований [3].

В этой связи особое значение приобретает вовлечение в оборот вторичного сырья, содержащего благородные металлы.

Следует отметить, что экономическая составляющая, стимулирующая использование вторичных ресурсов благородных металлов, определяется следующими факторами:

• частичное покрытие потребности в сырье, а сырье в себестоимости продукции занимает 70…90 %;

• снижение затрат на изготовление продукции;

• снижение энергетических затрат за счет исключения отдельных технологических операций - добыча, обогащение и др.

В Украине разведанных месторождений благородных металлов нет, проявления в полиметаллических рудах имеются в Закарпатье, Донбассе и в районе Днепропетровской области. Поэтому вопросы вовлечения сырьевых ресурсов, содержащих благородные металлы, являются важной народнохозяйственной задачей. До 1992 г. Украина не имела собственной промышленной базы в области производства благородных металлов не только из рудного сырья, но и из отходов, содержащих благородные металлы.

В 1992 г. по инициативе Донецкого института цветных металлов (ДонИЦМ) при Министерстве финансов Украины был создан Комитет по драгоценным металлам, а также сеть предприятий по переработке отходов, содержащих драгоценные металлы: ДонИЦМ (г.Донецк, Институт Цветных Металлов); Днепро-ВДМ (г. Днепропетровск, Вторичные Драгоценные Металлы, при ПО «Южмаш»); ПХЗ (г. Днепродзержинск, при «Приднепровском Химическом Заводе» и др. Научное и опытно-экспериментальное сопровождение было возложено на ДонИЦМ. В начале XXI века в переработку отходов, содержащих благородные металлы, включились несколько десятков малых предприятий Украины.

В монографии рассмотрены ресурсы, технологии обогащения руд, содержащих благородные металлы, а также металлургические переделы производства благородных металлов, сплавов и продукции повышенной готовности [4, 5].

Авторы выражают огромную благодарность сотрудникам кафедры металлургии цветных металлов Запорожской государственной инженерной академии: ведущему специалисту Москаленко Светлане Яковлевне и к.т.н., доценту Воляру Роману Николаевичу за огромную помощь при подготовке монографии к изданию.

1 СЕМЕЙСТВО БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Семейство благородных металлов включает восемь элементов: два (Au и Ag) из первой группы Периодической системы Д.И. Менделеева и шесть (Pt, Pd, Rh, Ir, Ru, Os) - из восьмой - металлы платиновой группы (МПГ), которые иногда делят на две триады по плотности: легкие - Pd, Rh, Ru, (~12000 кг/м^3) и тяжелые - Pt, Ir, Os, (~22000 кг/м^3). Пять металлов платиновой группы, которые сопутствуют платине в природе, называют платиноидами, а четыре из них (Rh, Ir, Ru, Os) - редкими платиноидами [1-5].

Содержание благородных металлов в месторождениях довольно низкое, тем не менее, во всем мире вкладываются огромные средства на разведку новых месторождений, горные и обогатительные работы, металлургию и технологию их получение. Эти затраты окупаются не только высокой стоимостью благородных металлов, но и приоритетным использованием благородных металлов и их сплавов в ряде отраслей техники, в частности, имеющих оборонное значение. В этом технологическом цикле (от геологии до технологии) пиро- и гидрометаллургические переделы занимают особое место. Во-первых, содержание благородных металлов в руде все ниже, а добыча их требует все больше затрат; во-вторых, руды и концентраты имеют все более сложный состав; в-третьих, потребители (промышленность) предъявляют постоянно растущие требования к чистоте конечной продукции и увеличению количества выпускаемых благородных металлов. При этом следует учитывать не только выполнение требований по получению соответствующего качества и количества этих металлов и комплексность переработки руды, но и выполнение все возрастающих экологических требований.

Благородные металлы характеризуются малой химической активностью, коррозионной устойчивостью к атмосферным воздействиям и минеральным кислотам. Изделия из благородных металлов (сплавов) обладают красивым внешним видом – благородством.

В терминологическом плане существуют различия в наименовании этих металлов: благородные и драгоценные. Термин «благород-

ные металлы», отражает их химическую стойкость и этот термин лучше использовать по отношению к природным объектам.

Драгоценными, т.е. имеющими высокую стоимость, лучше называть эти металлы в составе различных изделий, монет, слитков, а также в металлургической практике, включая аффинаж, табл. 1.1.

Таблица 1.1 – Средние цены благородных металлов (2013 г.)

Месяц	Средняя цена за 1 г металла в долл. США						
	Золото	Серебро	Платина	Палладий	Родий	Рутений	Иридий
январь	53,72	1.0003	52,86	22,91	39,18	2,75	33,33
февраль	52,33	0,9751	53,84	24,17	40.46	2,73	32,95
март	51,21	0,9259	50,90	24,33	40,95	2,73	32,95
апрель	47,75	0,8102	47,88	22,60	39,35	2,73	32,26
май	45,45	0,7398	47,42	23,15	37,82	2,73	32,15
нюнь	43,16	0,6787	45,98	22,95	36.01	2,73	30,90
Средняя цена за полугодие	48,94	0,8550	49,81	23,35	38,96	2,73	32,42

В английской терминологии, понятие «precious metals» применяется в металлургических процессах, а термин «noble metals» - в изделиях, в т.ч. ювелирных.

Учитывая ГОСТы и технические условия (ТУ), установленные на марки драгоценных металлов в полуфабрикатах, изделиях, аффинированных слитках, гранулах и порошках, можно составить следующую общую классификацию драгоценных металлов и их сплавов [6-17].

Металлы от металлических сплавов отличаются только отстствие или наличием легирующих компонентов.

Простыми металлами следует считать металлы, не содержащие легирующих компонентов, т.е. химических элементов, специально добавляемых к ним для приобретения требуемых свойств.

Металлическими сплавами следует считать сплавы двух и более металлов или металлов и металлоидов, причем к металлическим сплавам, в состав которых входят металлоиды, надо относить только те сплавы, у которых сохраняются металлические свойства: непрозрачность в твердом и жидком состояниях; кристалличность строе-

ния; особый металлический блеск; хорошую тепло- и электропроводность; электроположительность.

В зависимости от назначения входящих в сплавы компонентов и назначения сплавов в целом сплавы драгоценных металлов могут подразделяться:

• на основные сплавы, предназначаемые для непосредственного производства полуфабрикатов и изделий из них;

• на припойные сплавы или просто припои, предназначаемые для непосредственного производства припойных полуфабрикатов, применяемых в качестве материалов сочленения деталей изделий методом пайки;

• на промежуточные сплавы или лигатуры, применяемые в качестве шихтовых материалов для приготовления основных и припойных сплавов с целью сокращения угара легкоплавких составляющих шихт или введения в основной сплав тугоплавких составляющих его компонентов.

В зависимости от сфер потребления драгоценных металлов и сплавов они подразделяются:

• на металлы аффинированные, предназначаемые для производства полуфабрикатов, изделий и для специальных целей;

• на металлы и сплавы в полуфабрикатах, предназначаемые для производства полупродуктов, либо изделий промышленного потребления, а также на металлы и сплавы в изделиях того же потребления;

• на металлы и сплавы в полуфабрикатах, предназначаемых для производства основ или деталей изделий, а также в самих изделиях бытового, музейно-выставочного и другого потребления и подлежащих в виде изделий обязательному контролю и клеймению органами пробирного надзора. В свою очередь, основные, припойные и подготовительные сплавы серебра, золота, платины и т.д. подразделяются на подгруппы по наименованию этих сплавов, определяемые наименованием входящих в них компонентов.

Классификация драгоценных металлов и их сплавов в зависимости от их химического состава построена таким образом, что металлам и сплавам присвоены сокращенные или вообще условные обозначения их качественного (в буквах) и количественного (в буквах

или цифрах) химического состава по содержанию основных и легирующих компонентов.

Для качественной характеристики химического состава по компонентам драгоценных металлов и сплавов в полуфабрикатах и изделиях в их марках применяют следующие буквенные обозначения (символы):

• для драгоценных компонентов: Ср - серебро, Зл - золото, Пл - платина, Пд - палладий, Рд - родий, Ру - рутений, И - иридий и Ос - осмий, причем все они стандартизованы соответствующими ДСТУ (ГОСТ) и согласуются с обозначением других химических элементов;

• для других компонентов: М - медь, Н - никель, Ц - цинк, Кд - кадмий, Ол - олово, Мц - марганец, К - кобальт, Кр - кремний,Ф - фосфор и т.д., которые также узаконены соответствующими стандартами.

Для качественной характеристики аффинированных драгоценных металлов в их марках применяют частью эти же стандартизованные буквенные обозначения, причем с обязательным добавлением ко всем как стандартизованным, так и нестандартизованным дополнительного символа «А». Это означает, что данный металл аффинированный, например: СА - серебро аффинированное, ЗлА - золото аффинированное, ПлА - платина аффинированная, ПдА - палладий аффинированный и т.д [21, 22].

Для количественной характеристики химического состава по компонентам аффинированных драгоценных металлов в их марках применяют условные буквенные и числовые символы, характеризующие степень чистоты этих металлов. Для серебра и золота: О - особая, 1 - высокая, 2 и 3 -повышенная чистота и т.д. Для платины и платиноидов: Э - экстра или особая и высокая, 1 и 2 - повышенная чистота и т.д. При построении марок аффинированных драгоценных металлов по данной классификации и терминологии количественные символы проставляют за качественными символами через дефис, например СА-О, СА-1 и т.д., ЗлА-1, ЗлА-2, ПлА-Э, ПлА-1 и т.д.

Стандартные слитки - это слитки драгоценных металлов, изготовленные и маркированные аффинажными организациями в соответствии с действующими государственными и отраслевыми стан-

дартами, которые имеют следующие номиналы массы и пробы, табл. 1.2.

Таблица 1.2 – Характеристика слитков драгоценных металлов

Слитки из драгметалла	Лигатурная масса (масса слитка), грамм	Проба, не менее
Золотые	11000...13300	999,5
Серебряные	28000 ...32000	999,0
Платиновые	не более 5500	999,0
Палладиевые	не более 3500	999,0

1. Золото в стандартных слитках, ГОСТ 28058-89. Содержание основного компонента 99,99 %, масса слитков от 11,0 до 13,3 кг.

2. Серебро в стандартных слитках, ГОСТ 28595-90. Содержание основного компонента 99,99 %; масса слитков от 28,0 до 32,0 кг, возможно получение металла более высокой чистоты и любой массы

3. Платина в слитках, ГОСТ 12341-81, 14837-79. Содержание основного компонента от 99,95 до 99,98 %; возможно получение металла более высокой чистоты.

4. Палладий в слитках, ГОСТ 12340-81, 14836-82 и др. Содержание основного компонента от 99,95 до 99,98 %; возможно получение металла более высокой чистоты.

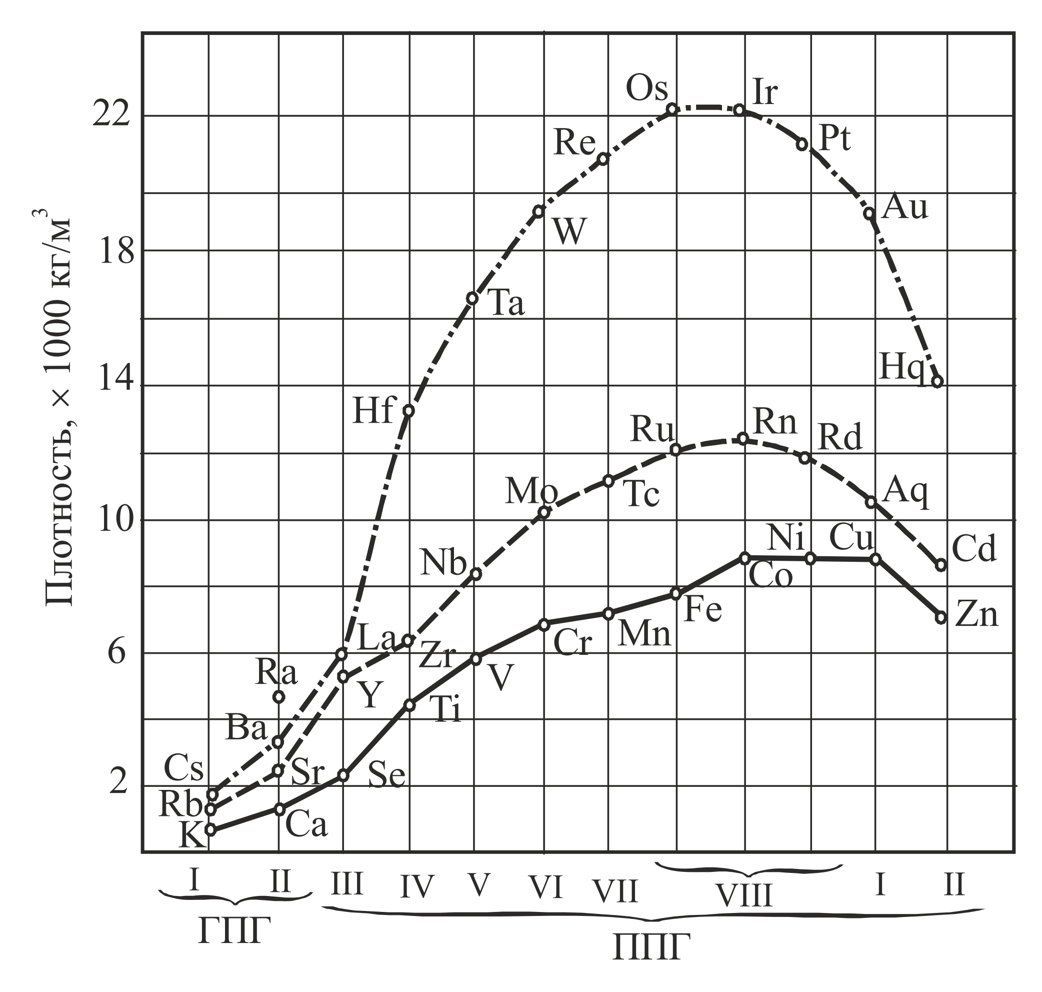
В мировой практике стандартным слиткам драгоценных металлов очень хорошего качества, с высокой пробой и клеймом многократно проверенных солидных аффинажных предприятий присваивают статус GoodDelivery ("Надежная поставка"), который позволяет продукции предприятий высоко цениться и выходить на международный рынок драгоценных металлов. В списке GoodDelivery числится более 55 компаний из 28 стран по золоту, 68 компаний из 27 стран по серебру.

Сейчас, конечно, ситуация изменилась: платина стоит очень дорого, применяется очень широко, в мире давно существует пятерка стран, в которой этот металл добывается.

Всего в мире стандартно называется топ 5 стран по добыче платины: ЮАР, 10 стран по платине и 23 компании из 9 стран по палладию.

Благородных металлы обладают высокой плотностью, а металлы платиновой группы осмий, иридий и платина наивысшей плотностью среди всех известных элементов, существующих на земле, рис. 1.1 [1].

Теплопроводность и электропроводность серебра выше всех металлов, за ним следует медь, золото и др. Золото, серебро и платина - обладают высокой пластичностью. Они хорошо куются, штампуются, прокатываются в тонкие листы и протягиваются в тончайшую проволоку.



ГПГ - главная подгруппа, ППГ - побочная подгруппа

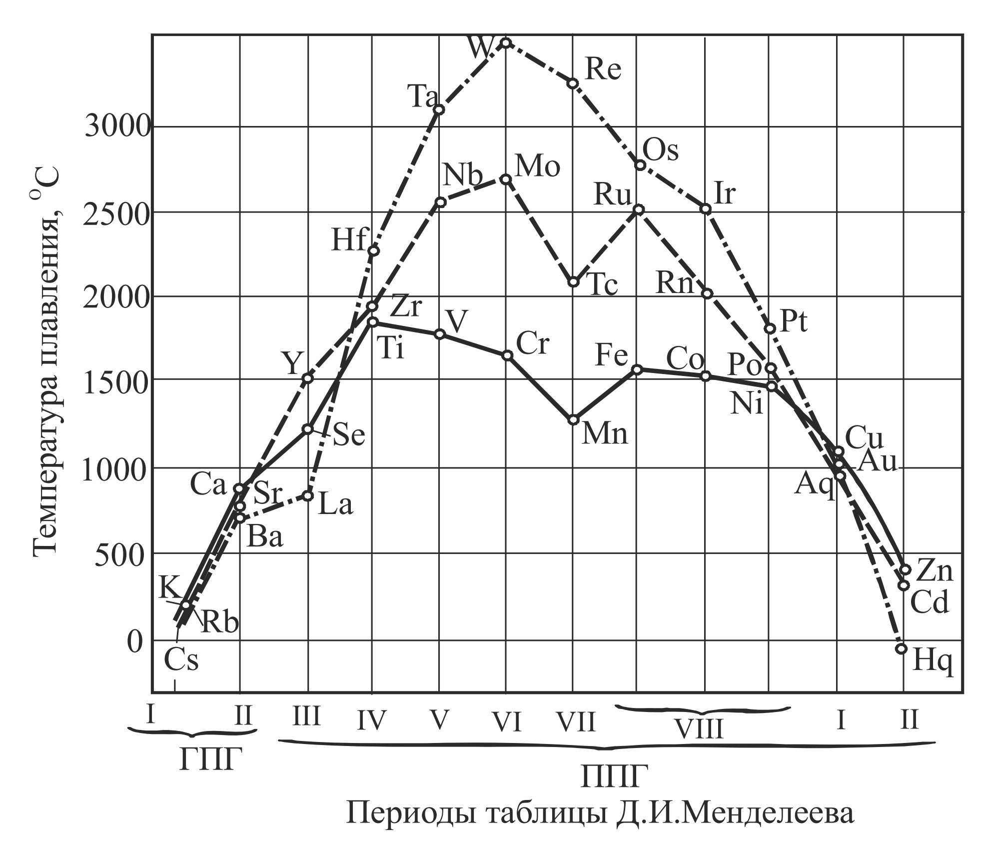
Рисунок 1.1 – Изменение плотности металлов по периодам

Осмий, иридий рутений, родий, палладий обладают высокой механической прочностью, твёрдостью (твёрдость Os, Ir, Ru близка к твёрдости закаленной стали), высокой температурой плавления и кипения, табл. 1.3.

Таблица 1.3 – Основные физические характеристики благородных металлов

Параметры	Металлы							
	Os	Ir	Ru	Rh	Pt	Pd	Au	Ag
$T_{пл}$, °C	3050	2443	2310	1960	1769	1552	1064	960,5
$T_{кип}$, °C	5500	5300	4900	4500	4590	3980	2880	2163
Плотность, кг/м^3	22610	22650	12450	12410	21450	12020	19320	10490

Изменение температуры плавления металлов по периодам в Периодической таблице Д.И. Менделеева представлено на рис. 1.2 [1].



IV Кривая периода; V Кривая периода; VI Кривая периода;

ГПГ - главная подгруппа, ППГ - побочная подгруппа

Рисунок 1.2 – Изменение температуры плавления металлов по периодам

По мере возрастания химической стойкости благородные металлы расположены в следующем порядке:

- наименее устойчивые металлы: серебро, палладий, осмий;
- устойчивые металлы: платина, золото;
- весьма устойчивые металлы: рутений, родий;
- наиболее устойчивый металл: иридий.

Химическая стойкость металла определяется его сродством к электрону. Так, электродные потенциалы золота, платины, палладия и серебра в водных растворах составляют, В

$$E^0 = 1,68 \quad \text{для} \quad Au^{+} + \bar{e} \rightarrow Au$$

$$E^0 = 1,5 \quad \text{для} \quad Au^{+3} + 3\bar{e} \rightarrow Au$$

$$E^0 = 1,2 \quad \text{для} \quad Pt^{+2} + 2\bar{e} \rightarrow Pt$$

$$E^0 = 0,987 \quad \text{для} \quad Pd^{+} + \bar{e} \rightarrow Pd$$

$$E^0 = 0,799 \quad \text{для} \quad Ag^{+} + \bar{e} \rightarrow Ag$$

Золото растворяется только в царской водке (смесь азотной и соляной кислот в объемном соотношении 1:3) и в растворах цианидов щелочных металлов [4, 28].

Серебро легко растворяется в концентрированной азотной и горячей серной кислоте, а также в растворах цианидов щелочных металлов. Золото и серебро практически не растворимы в щелочах. Все их химические соединения легко восстанавливаются до металла. При воздействии кислот на МПГ при обычных температурах никаких соединений не образуется.

Наиболее устойчивый элемент по отношению к кислороду – платина, по отношению к сере – рутений, по отношению к хлору – иридий, по отношению к фтору – родий. Наиболее легко окисляется кислородом воздуха даже при обычных температурах осмий, образуя летучее соединение OsO_4.

Золото и серебро с кислородом образуют характерный для элементов их групп оксид – R_2O.

Основные характеристики солей серебра:

• хлорид серебра нерастворим в воде (этим пользуются для очистки раствора сульфата цинка от хлора);

• легко образуют соединения с аммиаком, и растворяются в нем;

• растворяются в крепкой соляной кислоте, гипосульфите, тиомочевине (ThiO), в растворах цианидов щелочных металлов.

Высшие галоидные соединения легко теряют часть галоидной составляющей с переходом в низшую форму

$$AuX_3 \rightarrow AuX + X_2, \tag{1.1}$$

$$PtX_4 \rightarrow PtX_2 + X_2, \tag{1.2}$$

где X – галоид,

при этом платина в галоидных соединениях теряет галоидную составляющую последовательно

$$PtX_4 \rightarrow PtX_3 \rightarrow PtX_2 \rightarrow PtX \rightarrow Pt\,. \tag{1.3}$$

Золото, осмий, иридий и платина образуют амфотерные оксиды - кислотные основания соответствующих кислот, которые при взаимодействии со щелочью образуются соли, например, аурат натрия- $Na[Au(OH_4)]$, $NaAuO_2$, осмиат натрия – $Na_2(OsO_4)$ и др.

Характерной особенностью всех благородных металлов при растворении является их склонность к образованию комплексных соединений, например

$$AuCl_3 + HCl = H[AuCl_4]\,, \tag{1.4}$$

$$AuCl_3 + KCl = K[AuCl_4]\,, \tag{1.5}$$

$$Au + 2CN^- = Au(CN)^{2-} + \bar{e}\,. \tag{1.6}$$

Аналогично растворяется в цианидах металлическое серебро, но платина растворяется с трудом. Все благородные металлы образуют амальгамы – системы, одним из компонентов которых является ртуть. Основным условием образования амальгамы является свободная от оксидных пленок поверхность металла. Наличие оксидных пленок на неблагородных металлах объясняет невозможность образование с ними амальгам. Образование амальгам благородных металлов имеет следующие особенности:

• ртуть образует с благородными металлами твердые растворы, причем граница растворимости в платине выше, чем в золоте, но ниже чем в серебре;

• малая растворимость благородных металлов в ртути, самая низкая у платины, затем серебро и золото;

• во всех системах компоненты образуют интерметаллические соединения, часть которых образует со своими компонентами фазы;

• системы соединения компонентов разлагаются ниже температуры плавления этих соединений;

• три системы соединений: золото-ртуть, серебро-ртуть, платина-ртуть обладают малым термическим эффектом;

Следовательно, системы образуют растворы (твердые и жидкие - жидкая ртуть) и интерметаллические соединения. Ведущие компании по производству благородных металлов представлены в табл. 1.4.

Таблица 1.4 – Ведущие компании мира по добыче и производству золота, серебра и металлов платиновой группы

Наименование фирм и компаний	Страна	География работ	Металлы
Asarco Inc.	Австралия	Австралия	золото
Ashton Mining Ltd.	Австралия	Австралия, Индонезия	золото, алмазы
Bougainville Copper Ltd.	Австралия	Папуа-Новая Гвинея	золото, серебро, медь
Broken Hill Holdings Ltd.	Австралия	Австралия	золото
Delta Gold NL	Австралия	Австралия, Новая Зеландия, Зимбабве	золото
Forrestania Gold NL	Австралия	Австралия	золото, никель, кобальт
Mount Isa Mines (MIM) Holdings Ltd.	Австралия	Австралия, Папуа-Новая Гвинея	серебро, свинец, медь
Newcrest Mining Ltd.	Австралия	Австралия	золото, медь
Normandy Poseidon Ltd.	Австралия	Австралия	золото
Pancontinental Mining Ltd.	Австралия	Австралия, Гвинея, США	золото, свинец, цинк, медь, тантал
Placer Pacific Ltd.	Австралия	Австралия, Папуа-Новая Гвинея	золото, серебро
Sons of Gwalia Ltd.	Австралия	Австралия	золото
Western Mining Corp. Holdings Ltd. (WMC)	Австралия	Австралия	золото, серебро, алюминий, медь, никель
Antares Mining & Exploration Corp.	Канада	Зимбабве	золото, серебро
Aur Resources Inc.	Канада	Канада	золото, медь, цинк

Продолжение табл. 1.4

Наименование фирм и компаний	Страна	География работ	Металлы
Barrick Gold Corp.	Канада	США, Канада, Чили, Китай	золото
BMR Gold Corp.	Канада	США	золото
Cambior Inc.	Канада	Канада, США, Гайана	золото, серебро, цинк, медь, ниобий
Canada Tungsten Inc.	Канада	США, Чили	золото, медь
Cominco Ltd.	Канада	Канада, США	золото, серебро, медь, цинк, свинец, молибден
Cominco Resources Int. Ltd.	Канада	США, Чили, Мексика	золото, серебро, медь, никель
Cornucopia Resources Ltd.	Канада	США	золото, платина
Echo Bay Mines Ltd.	Канада	США, Канада	золото, серебро
Eldorado Corp. Ltd.	Канада	Мексика	золото
Falconbridge Ltd.	Канада	Канада, Норвегия	металлы платиновой группы, золото, серебро, никель, кобальт, медь, цинк
Hemlo Gold Mines Ltd.	Канада	Канада, США	золото, серебро
Inco Ltd.	Канада	Канада, Индонезия, Гватемала	золото, серебро, металлы платиновой группы, никель, медь, кобальт
Metall Mining Corp.	Канада	США, Канада, Папуа-Новая Гвинея, Намибия	золото, серебро, медь, свинец, цинк
Noranda Minerals Inc.	Канада	Канада	золото, серебро, цинк, никель, медь
Pan American Silver Corp.	Канада	Мексика, Перу	золото, серебро
Placer Dome Inc.	Канада	Канада, США, Австралия, Папуа-Новая Гвинея	золото, серебро
Royal Oak Mines Inc.	Канада	Канада	золото

Продолжение табл. 1.4

Наименование фирм и компаний	Страна	География работ	Металлы
Teck Corp.	Канада	Канада, США	золото, серебро, медь, цинк, свинец
TVX Gold Inc.	Канада	Канада, Чили, Бразилия, США	золото, серебро
Amax Gold Inc.	США	США, Чили, Новая Зеландия	золото, серебро
Arimetco International Inc.	США	США, Боливия	серебро, медь, свинец, цинк
Asarco Inc.	США	США, Перу	золото, серебро, свинец, цинк, медь
Battle Mountain Gold Co. (BMGC)	США	США, Чили, Австралия, Боливия, Папуа-Новая Гвинея	золото, серебро
Crown Resources Corp.	США	США	золото
Cyprus Amax Minerals Co.	США	США, Перу, Новая Зеландия. Австралия	золото, медь, молибден
FMC Gold Co.	США	США	золото, серебро
Freeport-McMoran Copper & Gold Inc.	США	Индонезия	золото, серебро, медь
Hecla Mining Co.	США	США, Мексика	золото, серебро, свинец, цинк, медь
Homestake Mining Co.	США	США, Чили, Канада, Австралия, Мексика	золото, серебро, металлы платиновой группы, медь, никель
Magma Copper Co.	США	США	золото, серебро, медь, молибден
Newmont Gold Co.	США	США, Перу, Узбекистан	золото
Pegasus Gold Inc.	США	США, Австралия	золото, серебро, свинец, цинк
Phelps Dodge Corp.	США	США, Чили, ЮАР, Перу, Мексика	золото, серебро, медь

Продолжение табл. 1.4

Наименование фирм и компаний	Страна	География работ	Металлы
The Pittsburg & Midway Coal Mining Co.	США	США, Ирландия	платина, палладий, цинк, свинец
Royal Gold Inc.	США	США	золото
Santa Fe Pacific Gold Corp.	США	США	золото
Sierra Nevada Gold Co.	США	Мексика	золото, серебро
РАО «Норильский никель»	Россия	Россия	металлы платиновой группы, золото, серебро, никель, кобальт, медь
Anglo American Corp. of South Africa Ltd (AAC)	ЮАР	ЮАР	металлы платиновой группы, золото, алмазы, уран
Anglovaal Ltd	ЮАР	ЮАР	золото
Barlow Rand Ltd	ЮАР	ЮАР	металлы платиновой группы, золото, уран
Free State Consolidated Gold Mines Ltd	ЮАР	ЮАР	золото
Gengold	ЮАР	ЮАР, Австралия, Бразилия, Индонезия	металлы платиновой группы, золото
Gold Fields of South Africa Ltd	ЮАР	ЮАР, Бразилия, Чили, Аргентина	металлы платиновой группы, золото, серебро
Johannesburg Consolidated Inverstment Co. Ltd (JCI)	ЮАР	ЮАР	металлы платиновой группы, золото
Palabora Mining Co. Ltd	ЮАР	ЮАР	металлы платиновой группы, золото, серебро, уран, медь
Randgold	ЮАР	ЮАР	золото, металлы платиновой группы, уран, хром

Продолжение табл. 1.4

Наименование фирм и компаний	Страна	География работ	Металлы
Rustenburg Platinum Holdings Ltd (RPH)	ЮАР	ЮАР	металлы платиновой группы, золото, серебро, медь, никель
Western Platinum Ltd (Westplat)	ЮАР	ЮАР	металлы платиновой группы
«Кызылкумредметзолото»).	Узбекистан	Узбекистан	золото, серебро
Алмалыкский ГМК	Узбекистан	Узбекистан	золото, медь, молибден
«Казцинк»	Казахстан	Казахстан	золото, серебро, свинец, цинк

1.1 Золото

Золото (Au, лат. Aurum) - химический элемент I группы Периодической системы Д.И. Менделеева, тяжелый металл желтого цвета (рис. 1.3), имеет один устойчивый изотоп - ^{197}Au [28].

Золото было одним из первых металлов, известных человеку. Изделия из золота найдены в культурных слоях эпохи неолита (5…4 тыс. до н.э.). В древних государствах - Египте, Месопотамии, Индии, Китае добыча золота, изготовление украшений и других предметов из него существовали за 3…2 тыс. до н.э. Золото часто упоминается в Библии, "Илиаде", "Одиссее" и других памятниках древней литературы. Алхимики называют золото "царем металлов" и обозначали его

символом Солнца; открытие способов превращения неблагородных металлов в золото было главной целью алхимии. За все время существования человечества было добыто около 161 тысячи тонн золота (оценка на 2011 г.) [1]. Основные физические свойства золота представлены в табл.1.5.

Таблица 1.5 – Основные физические свойства золота

Свойства	Параметры
Атомный номер	79
Атомная масса	196,967
Плотность (при 20 °С), кг/м^3	19320
Постоянная кристаллической решетки, нм	0,40786
Атомный радиус, нм	0,144
Температура плавления, °С	1064,4
Температура кипения, °С	2880
Теплоемкость (при 25 °С), Дж/(моль·К)	25,2
Теплота плавления, кДж/моль	12,5
Теплота испарения, кДж/моль	368
Теплопроводность (при 25 °С), Вт/(м·К)	315
Удельное электросопротивление (при 25 °С), мкОм·см	2,42
Твердость по Моосу (твердость алмаза, 10)	2,5

Динамика мирового производства золота представлена на рис. 1.4.

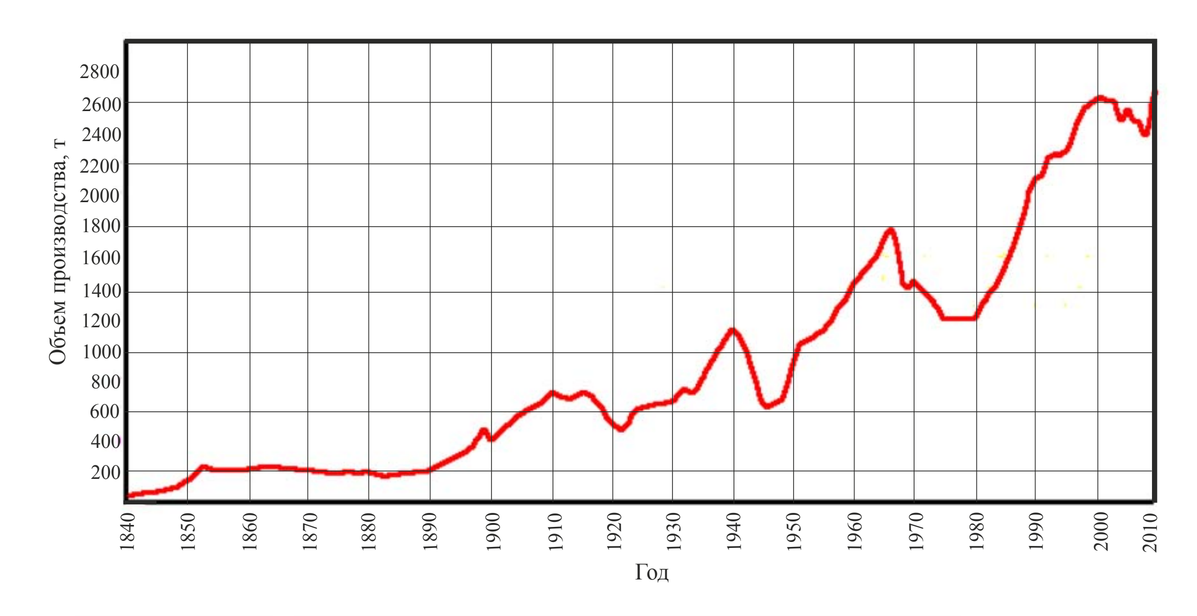


Рисунок 1.4 – Динамика мирового производства золота

Мировой объем производства золота в 2010 году, согласно данным WorldGoldCouncil, составил 2659 тонн. Крупнейшие страны-производители золота в 2010 году приведены на рис. 1.5.

В наши дни основным потребителем золота является ювелирная, электронная и другие отрасли промышленности, рис. 1.6.

В природе в чистом виде золото практически не встречается, но не редки случае когда самородное золото содержит медь (до 20 %), палладий (5…11 %) висмут (до 4 %), серебро (4…15 %). Встречается самостоятельный минерал – электрум, состоящий из золота и серебра (30…50 %).

Среднее содержание золота в литосфере составляет $4,3 \cdot 10^{-7}$ % по массе. В магме и магматических породах золото рассеяно, но из горячих вод в земной коре образуются гидротермальные месторождения золота, имеющие важное промышленное значение (кварцевые золотоносные жилы и др.).

В биосфере золото мигрирует в комплексе с органическими соединениями и механическим путем в речных взвесях. Один литр морской и речной воды содержит около $4 \cdot 10^{-9}$ г золота. На участках золоторудных месторождений подземные воды содержат золота приблизительно 10^{-6} г/л. Оно мигрирует в почвах и оттуда попадает в растения; некоторые из них концентрируют золото, например, хвощи, кукуруза. Разрушение эндогенных месторождений золота приводит к образованию россыпей золота, имеющих промышленное значение.

Самородное золото делят на шлиховое и тонкое. Шлиховое золото получают при промывании золотоносных песков в ковшах, лотках или других приспособлениях. Шлиховое золото – относительно крупные частички. Тонкое золото таким способом не выделяется. Раньше его извлекали амальгамированием. В настоящее время промышленным способом извлечения тонкого золота является цианирование. Процесс основан на способности золота, когда в присутствии водного раствора цианида калия оно окисляться кислородом воздуха.

Кроме самородного золота, в природе золото встречается в виде химических соединений, включенных в полиметаллические руды. Из таких источников золото получают при комплексной переработке руды, при этом золото и другие благородные металлы при электролизе выпадают в осадок в виде шлама [29].

Источниками получения металлического золота являются:

• собственно золотосодержащие руды;

• полиметаллические золото-свинцово-цинковые и платино-медно-никелевые сульфидные руды;

• вторичное сырье – промышленный и бытовой золотосодержащий лом и отходы.

Золотосодержащие месторождения разделяются на два вида:

• россыпные, в которых золото присутствует в свободном виде среди обломочных рыхлых отложений (песков);

• коренные, которые содержат золото в свободном или связанном состоянии в твёрдых кристаллических породах.

В полиметаллических рудах носителями золота служат многие сульфидные минералы, особенно такие, как пирит, халькопирит и галенит.

Золотосодержащие руды - это вкрапленные породы, содержащие вкрапления металлического золота, его селенидов и теллуридов в различных горных породах, чаще всего в кварце или сульфидах. Золотые руды коренного типа залегают в массивах горных пород первичного происхождения преимущественно в виде жил. В результате вторичных геологических превращений (выветривание) рудные массивы превращаются в россыпи, в которых золотины в значительной степени отделены от сопутствующих минералов [29, 30].

Содержание золота в рудах колеблется в широких пределах, оставаясь при этом сравнительно низким. По этой причине содержание драгоценных металлов в рудах обычно выражают не в процентах, а в граммах металла на тонну рудной массы. Современный рентабельный минимум содержания золота в россыпных рудах, разрабатываемых открытым способом, составляет 0,1…0,15 г/т, что связано с простотой и дешевизной разработки россыпей. Для коренных месторождений в зависимости от состава руды и характера её залегания рентабельный минимум находится в пределах 3…5 г/т. Обычно золотосодержащие руды содержат 5…15 г/т золота, редко в богатых месторождениях его содержание доходит до сотен граммов на тонну. Распределение запасов и объемов золота в мире представлено на рис. 1.7.

По содержанию полезных компонентов золотосодержащие руды подразделяются следующим образом:

• золотые;
• золотопиритные;
• золотомышьяковые;
• золотосеребряные;
• золотомедные;
• золотосурьмяные;
• золотоурановые;

• золотополиметаллические, содержащие, кроме золота, ещё два и более промышленных компонентов (медь, свинец, цинк, серебро, пирит, барит и др.);

• золотокварцевые, если в руде содержится более 90 % (масс.) кварца и не более 12 % глинозёма. В такой руде промышленную ценность представляют оба компонента - золото и кварц - и такая руда может быть использована в качестве флюса в пирометаллургических процессах. В других рудах наряду с кварцем содержатся оксиды железа (до 29 %), карбонаты (20…30 %), борит (50…60 %), турмалин (до 50 %). Содержание сульфидов (в основном FeS_2, $nFeSn^{+1}$) колеблется от 0 до 80 %.

По степени окисления руды бывают:

• первичные (сульфидные), имеющие наибольшее промышленное значение и содержащие до 80…90 % сульфидов металлов;

• окисленные. В них содержатся в основном оксиды железа, а также оксиды других металлов. К ним относятся также шламистые и глинистые руды;

• частично окисленные (смешанные), содержащие наряду с сульфидными окисленные минералы железа и других металлов.

По крупности частиц золото можно разделить на следующие технологические виды:

а) очень крупное - размер золотин 1…5 мм; золотины крупнее 5 мм называют самородками и извлекают золото в этом случае методами гравитационного обогащения;

б) крупное - частицы крупнее 0,1 мм (>100 мкм), до 1 мм, сравнительно легко освобождаются при измельчении от связи с сопутствующими рудными минералами (свободное золото) и извлекается методом гравитационного обогащения;

в) мелкое - размер вкраплений от 0,1 до 0,001 мм (от 100 до 1 мкм). При измельчении такое золото частично освобождается, частично остается в сростках с минералами. Свободное золото хорошо флотируется и быстро растворяется при цианировании, но трудно извлекается гравитационным обогащением. Мелкое золото в сростках хорошо извлекается цианированием, а при флотации извлекается вместе с вмещающими минералами;

г) тонкодисперсное - размер частиц меньше 0,001 мм (<1 мкм) - при измельчении вскрывается незначительно. В процессе гравитационного и флотационного обогащения такое золото извлекается вместе с минералом-носителем (вмещающим). Цианированием тонкодисперсное золото извлекается лишь после разложения сульфидов (обжиг, автоклавное окисление). Золото из плотных не сульфидных минералов можно извлечь только плавкой. Если тонкодисперсное золото заключено в пористых не сульфидных минералах (гидроксиде железа, карбонатах), то оно выщелачивается цианированием даже из крупной фракции измельченного материала;

д) субмикроскопическое - размер частиц меньше 0,1 мкм - ведёт себя аналогично тонкодисперсному золоту.

Только два вида минералов золота представляют химические соединения – теллуриды и селениды золота. Наиболее распространенным теллуридом является калаверит $AuTe_2$.

В технологическом отношении важнейшими признаками, которые определяют характеристику золотосодержащих руд, являются:

• наличие в рудах кроме золота других полезных компонентов, имеющих промышленное значение (экономическое и техническое);

• степень окисления руды, т.е. отношение содержания окисленных минералов к содержанию сульфидных минералов;

• присутствие в руде компонентов, существенно осложняющих технологию переработки;

• характеристика золота в руде, в первую очередь фракционный состав [21, 22].

Золото относится к группе благородных металлов, то есть таких, которые проявляют инертность к образованию особенно химических соединений с кислородом и легко из них выделяются. Золото непосредственно с кислородом не соединяется ни при каких температурах [2].

В чистом виде золото обладает небольшой твердостью; оно мягче серебра, но тверже олова. Сплавление золота с другими металлами значительно изменяет его механические свойства, придавая ему большую твердость, а в некоторых случаях и хрупкость, как, например, в сплавах с мышьяком, свинцом, кадмием, висмутом, платиной и теллуром. Температура плавления химически чистого золота 1063°C, кипения 2530ºC. Все металлы, входящие в сплав золота, снижают его температуру плавления.

В природе золото встречается главным образом в самородном виде, в сплаве с серебром, некоторым количеством меди, железа, платины и других металлов. Из химических соединений золота в природе известно только соединение его с теллуром и селеном. Среднее содержание золота в литосфере составляет $4{,}3 \cdot 10^{-7}$% по массе. В магме и магматических породах золото рассеяно, но из горячих вод в земной коре образуются гидротермальные месторождения золота, которые имеют важное промышленное значение (кварцевые золотоносные жилы и др.) Разрушение эндогенных месторождений золота приводит к образованию россыпей золота, что также имеют промышленное значение [3]. На их долю приходится чуть более 4 % запасов, но более 10 % мировой добычи золота. Россыпи существенно отличаются от коренных руд тем, что в них рудный материал находится в природно измельченном виде, зерна ценных минералов освобождены друг от друга и от сростков с пустой породой, что исключает дорогостоящие операции дробления и измельчения россыпей перед их обо-

гащением, а также повышает эффективность обогатительных процессов [4].

Прогнозные запасы золота в Украине весьма и весьма значительные. По некоторым оценкам, они превышают 3000 т (для примера: реальные запасы России и Китая оцениваются в 7000...10000 т., Киргизии в 5000...7000 т.) Подавляющее количество золота содержится в рудах. Интерес, как источники добычи золота, могут также представлять россыпные месторождения и отвальные продукты некоторых действующих предприятий. На рис. 1.8 и в табл. 1.6 приведены разведанные и частично оцененные рудные месторождения Украины.

Мужиевское золото-полиметалическое месторождение расположено в Закарпатской области в пределах Береговского рудного поля. Оно относится к вулканогенно-гидротермальному типу. Рудные тела представлены крутопадаючими кварцевыми жилами с примесью халцедона, каолинита, гидрослюд. Содержание золота здесь варьирует в пределах 4,5...15 г/т, а запасы золота оцениваются в 25...30 т. Месторождение переодически с разной степенью интенсивности экс-

плуатировалось с времен Древнего Рима. Последняя попытка эксплуатировать была предпринята Украиной в 1992 г., но практических результатов не достигнуто. Руда добывалась Мужиевским рудником ЗАО "Полимеметаллы Украины" и перерабатывалась обогатительной фабрикой в г. Берегово (Закарпатье) по гравитационной технологии. Процесс обогащения был предпринят и на оборудовании ПО «Придднепровский химический завод», г. Днепропетровск. Одноко, попытка была неудачна, т.к. центрифуги ПО «ПХЗ» предназначены для переработки упорных руд, типа граниты (урановые руды), а руда Мужиевское золото – полиметалическое месторождение – глинистая.

Таблица 1.6 – Содержание золота и его прогносные запасы в рудопроявлениях (месторождениях) Украины

Проявления (Месторождения)	Содержание золота, г/т	Прогнозные запасы золота, т
Мужиевское	4,5…15,0	25…30
Сауляк	5…10	н/д
Сергиевское	7...8	156
Балка Золотая	6,2	15…50
Балка Широкая	7,15	130
Майськое	7,63	150
Клинцивское	6,4	52
Юрьевское (Южное)	8,29	145
Бобриковське	2…9	6…400
Сурожское	4…66	н/д

В пределах Береговского рудного поля, кроме Мужиевского, известные еще Береговское и Куклянское золото - полиметаллические месторождения, которые являются подобными по геологическму строению. В пределах Раховского рудного района, разведано и частично эксплуатировалось золоторудне месторождение Сауляк. Золотоносными здесь являются кварцевые и кварц-карбонатные жилы и с прожилковыми зонами. Рудная минерализация представлена свободным високопробним золотом, среднее содержание которого в рудных телах составляет 5...10 г/т, а серебра - до 30 г/т. Сурожский золоторудный район, включающий месторождения Сергиевское и Балка Золотая, расположен в южной части одноименной архейской зеленокаменої структуры Украинского щита (Днепропетровская область). Возраст золотоносных пород оценивается в 3,0...3,2 млрд. лет.

Среднее содержание золота в рудах по месторождению Сергеевское составляет 7...8 г/т при отношении Au:Ag=1:2. В месторождении Балка Золотая, расположенном в 4 км на северо-восток, среднее содержание металла в рудах составляет 6,2 г/т. По месторождению Балка Широкая, Чертомлыкского рудного района, содержание золота в рудных залежах находится в пределах 4...7 г/т. Месторождение рассматривается как аналог месторождения Маунт-Магнат (Западная Австралия), где добыто более 40т золота.

Сурожское месторождение находится в Западном Приазовье в 30 км се-вернее г. Бердянск (Запорожская область). Содержание золота здесь очень неравномерное и колеблется от 4 до 66 г/т. Проба самородного золота высокая - от 926 до 983 пробы. В Клинцовском месторождении, расположенном в Кировоградской области, золото имеет множество примесей. С золото-висмутовою ассоциацией здесь связаны ураганные содержания золота, достигающие 200 г/т при содержании висмута 35 г/т. Юрьевское месторождение расположено в 17 км на юг от г. Кировоград. Содержание золота в рудах месторождения неравномерное - от десятых долей до 34,5 г/т, а в отдельных пробах - до 153,8 г/т. Майское золоторудное месторождение оценивалось и рассматривается как наиболее перспективный золотоносный объект Украинского щита. При бортовом содержании золота 0,5 г/т в зонах выделяются рудные тела толщиной от 1 до 18 м, содержащие драгоценного металла от 1 до 70 г/т.

В Бобриковському месторождении (Луганская область) содержание золота в рудных телах крайне неравномерно. Вкрапленные руды содержат мало золота, а более высокие концентрации характерны для жил и прожилок. В целом, содержание золота в рудах составляет 2...9 г/т (в отдельных пробах 40...106 г/т), серебра до 320 г/т.

1.2 Золотоносные россыпные месторождения золота

Россыпи золота представляют один из важнейших геолого-промышленных типов месторождений золота. Содержание золота в россыпях изменяется в широких пределах и в сочетании с горнотехническими условиями определяет способ их отработки. При добыче золота драгой, промышленное содержание колеблется в преде-

лах 0,15...0,25 г/м^3, при гидравлическом добычи 0,2...0,3 г/м^3 и выше, при открытом раздельном отработке - 0,5...1,0 г/м^3 и выше, а при подземном - 2...6 г/м^3 и выше. В Украине известны преимущественно средние (0,5...1 т) и мелкие (менее 0,5 т) по запасам месторождения золота, хотя есть перспективы выявления крупных (1...5 т) месторождений преимущественно в Карпатах, Донбассе и прибрежных зонах Черного и Азовского морей. Россыпные концентрации золота отмечаются в отложениях рифея- венда Среднего Приднестровья и в современном алювии реки Днестр, в базальтних конгломератах триаса Добруджья, в палеодолинах, заполненных терригенными отложениями нижнего мела и среднего эоцена на Украинском щите.

Самородное золото установлено в алювии рек Ирша, Тетерев, Рось, Синюха, Саксагань, Ингулец, Днепр и других на Украинском щите. В Донбассе золотоносность аллювия обнаружены в долинах рек Нагольная, Крынка, Миус и делювиальных отложениях некоторых балок. Наиболее перспективным в промышленном отношении являются рассыпное золото в современных отложениях, перекрывающих породы карбона на золотоносному месторождению Бобриково. В Северном Причерноморье проявления золота приурочены к прибрежно-морских и лиманных отложений четвертичного возраста (Коктебельськая бухта, район Днестровского лимана и др.

Среди золотодобывающих стран следует выделить Китай, который наращивает добычу золота двенадцатый год подряд и становится крупнейшим золотодобытчиком третий раз за всю историю, произведя в 2012 году 370 тонн золота, рис. 1.9. Более того, среди золотодобывающих стран Китай, наращивающий объемы, действует вопреки общей тенденции снижения золотодобычи. Китай объявил, что в ближайшие три года объем добычи золота возрастет до 400 тонн.

Австралия – вторая в мире страна по объему золотодобычи, произвела 255 тонн за 2010 год (увеличив объем на 15 %). Однако это на 20 % меньше уровня 1988 года.

Добыча золота в США сокращалась с 1998 года (на 37 %) до тех пор, пока не стабилизировалась примерно на 230 тоннах в год за последние 4 года.

Добыча золота в Южной Африке также продолжает снижаться. До 2006 года эта страна была ведущим мировым производителем, но после почти целого века гегемонии в 2007 году она опустилась на второе место, а в 2010 году – на четвертое. За последние 40 лет объем золотодобычи в Южной Африке сократился на 80 %. Однако интересно было бы отметить, что китайские объемы добычи в 2010 году составили всего треть южноафриканских уровней конца 60-х годов.

Россия сохраняет прежний уровень добычи – порядка 190 тонн.

Добыча золота в Перу по-прежнему ниже пикового объема производства 2005 года (208 тонн золота) при 170 тоннах, извлеченных в 2010 году. Хотя в Перу находятся более трех сотен рудников и золотодобытчиков, более половины всего объема производства приходится на два главных золотых рудника, расположенных в золотодобывающих регионах, которые расположены в джунглях Амазонки.

Индонезия в 2010 году добыла 120 тонн золота, на 27 % меньше своего пикового показателя 2006 года. Половина этого объема приходится на единственную компанию, которая в 2010 году сократила объем добычи на 7 %.

Канада по-прежнему добывает намного меньше своего уровня 1941 года (166 тонн) и 1991 года (177 тонн золота), добыв в 2010 году 90 тонн золота.

Доля золотодобывающих стран с небольшими объемами добычи (Аргентина, Боливия, Бразилия, Чили, Колумбия, Гана, Казахстан, Мали, Мексика, Марокко, Узбекистан, Папуа, Филиппины, Танзания…) составила более трети объема мировой добычи золота в 2012 году по сравнению с менее 10 % в 1969 году, рис. 1.10.



Рисунок 1.10 – Мировая добыча золота в XIX…XXI веках

Для обнаружения новых залежей добывающим компаниям приходится осваивать все более труднодоступные территории, такие как пустыни, джунгли и полярные районы, чтобы найти последний оставшийся грамм золота, рис. 1.11.

В недалеком прошлом залежи золота располагались близко к поверхности и легко извлекались, сейчас золотодобывающим компаниям мира приходится бурить очень глубокие скважины, что приводит к росту производственных затрат. В июне 2013 года, цена на золото опустилась ниже важной отметки $1300 за тройскую унцию. Это существенное падение, окончательно подтвердило завершение 12-летнего периода роста мировой цены золота. Более глубокое снижение цены на золото, может сильно ухудшить положение в золотодобывающей промышленности. Напомним, что в 2012 году, средняя цена на добычу и производство золота в мире составляло около 1200 долл. США за одну тройскую унцию (31,1г). С 2013 году наблюдается постепенное снижение объемов добычи золота в таких странах как:

Китай, Австралия, США и Россия. Особенно значительное снижение добычи золота наблюдается в ЮАР.

Физические свойства золота. Золото - мягкий, пластичный металл может быть прокован в фольгу толщиной до $8 \cdot 10^{-5}$ мм, а заготовку массой 1г можно вытянуть в проволоку длинной 2 км. Золото хорошо проводит тепло и электричество, весьма стойко против химического воздействия. Кристаллическая решетка золота гранецентрированная кубическая, а = 4,704 Å [3,4]. Конфигурация внешних электронов атома золота 5d106s1. В соединениях золото имеет валентности 1 и 3 (известны комплексные соединения, в которых золото двухвалентно). С неметаллами (кроме галогенов) золото не взаимодействует. С галогенами золото образует галогениды, например

$$2Au + 3Cl_2 = 2AuCl_3 . \tag{1.7}$$

В смеси соляной и азотной кислот золото растворяется, образуя золотохлористоводородную кислоту $H[AuCl_4]$. В растворах цианида натрия NaCN (или калия KCN) при одновременном доступе кислорода золото превращается в цианозурат (I) натрия $2Na[Au(CN)_2]$. Эта

реакция, открытая в 1843 г. П.Р. Багратионом, получила практическое применение только в конце XIX века (цианирование). Для золота характерна легкое восстановление его из соединений до металла и способность к комплексообразованию. Существование оксида золота (I) Au_2O сомнительно. Хлорид золота (I) AuCl получается при нагревании хлорида золота (III)

$$AuCl_3 = AuCl + Cl_2. \quad (1.8)$$

Хлорид золота (III) $AuCl_3$ получают действием хлора на порошок или тонкие листочки золото при 200 °C. Красные иглы $AuCl_3$ дают с водой коричнево-красный раствор комплексной кислоты

$$AuCl_3 + H_2O = H_2[AuOCl_3]. \quad (1.9)$$

При осаждении раствора $AuCl_3$ едкой щелочью выпадает амфотерный желто-коричневый гидроксид золота (III) $Au(OH)_3$ с преобладанием кислотных свойств; поэтому его называют золотой кислотой, а его соли - ауратами (III). При нагревании гидроксид золота (III) превращается в оксид золота Au_2O_3, который выше 220 °C разлагается по реакции

$$2Au_2O_3 = 4Au + 3O_2. \quad (1.10)$$

При восстановлении солей золота хлоридом олова (II)

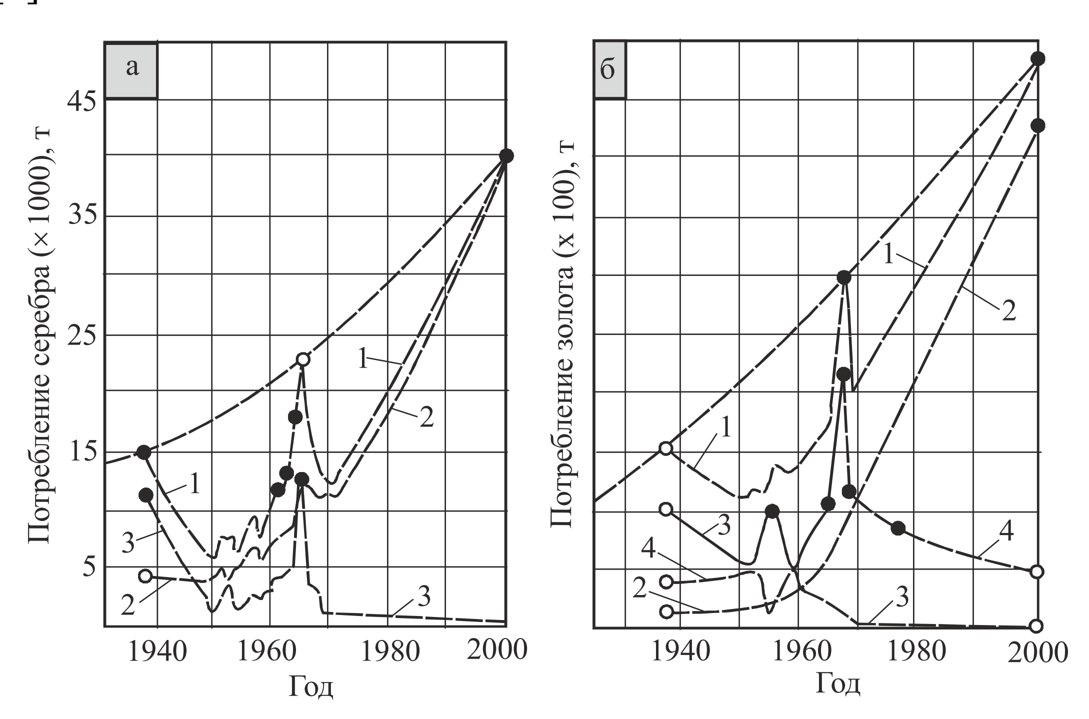
$$2AuCl_3 + 3SnCl_2 = 3SnCl_4 + 2Au \quad (1.11)$$

образуется весьма стойкий пурпуровый коллоидный раствор золота (кассиев пурпур); который используют при анализах для обнаружения золота. Количественное определение золота основано на его осаждении из водных растворов восстановителями ($FeSO_4$, H_2SO_3, $H_2C_2O_4$ и других) или на применении пробирного анализа.

Из россыпных месторождений золото можно извлечь гравитационным способом, используя значительную разность плотностей золота и пустой породы. Этот способ, применявшийся уже в глубокой древности, сопряжен с большими потерями. Он уступил место амальгамации (известной уже в I веке до н.э. и применявшейся в Америке, начиная с XVI века) и цианированию, получившему широкое распро-

странение в Америке, Африке и Австралии в 1890 годах. В конце XIX - начале XX века основным источником золота стали коренные месторождения. Золотоносную породу сначала подвергают дроблению и обогащению. Из полученного концентрата извлекают золото раствором цианида калия или натрия. Из раствора комплексного цианида осаждают золото цинком; при этом выпадают и примеси. Для очистки (аффинажа) золота электролизом (способ Э. Вольвилла, 1896 год) аноды, отлитые из чернового золота, подвешивают в ванне, содержащей солянокислый раствор $AuCl_3$, катодом служит лист чистого золота. При прохождении тока анод растворяется и его примеси выпадают в осадок (анодный ил, шлам), а на катоде отлагается золото чистотой не менее 99,99 % [9, 10].

Применение золота. Золото в условиях товарного производства выполняет функцию денег. В технике золото применяют в виде сплавов с других металлами, что повышает прочность и твердость золота и позволяет не только его экономить, но и улучшать технологические свойства. Общие тенденции потребления золота и серебра по основным направлениям во второй половине XX века показаны на рис. 1.12 [1].



потребление серебра (а) и золота (б) в период 1930…2000 гг.

1 – общее, 2 – на промышленные цели и искусство, 3 – на производство монет, 4 – на частную тезаврацию

Рисунок 1.12 – Мировое (без СССР) потребление золота

Содержание золота в сплавах, применяемых для изготовления ювелирных изделий, монет, медалей выражают пробой. В сплаве с платиной золото используется в производстве химически стойкой аппаратуры, в сплаве с платиной и серебром - в электротехнике. Значительная часть вновь добываемого золота поступает для тезаврации и промышленного использования в химической промышленности, связи, электронике, военно-технических средствах, космической технике.

Купля-продажа золота для промышленного потребления, а также для частной тезаврации (накопления) осуществляется на специальных рынках золота или в банках.

1.3 Серебро

Серебро (Ag, лат. Argentum) химический элемент I группы Периодической системы Д.И. Менделеева, атомный номер 47. Серебро имеет гранецентрированную кубическую кристаллическую решетку. По внешнему виду серебро - металл белого цвета, очень пластичный и легко полируемый, рис. 1.13. Из всех металлов серебро имеет высшую отражательную способность, равную в оранжево-красной части спектра 95 %. Некоторые физические свойства серебра приведены в табл. 1.7 [1, 5, 30].

Точка плавления серебра зависит от состава и давления окружающей среды, особенно от давления кислорода, с увеличением которого она значительно понижается, что подтверждают представленные ниже данные

P_{O_2}, МПа	0,02	0,01	0,3	1,0	3,0	10,0	14,7
$T_{пл}$, °С	960	937	925	887	845	766	736

При обычных условиях температура плавления серебра составляет 960,8 °С, в технической литературе чаще встречается значение 960,5 °С. Некоторые различия в температуре плавления серебра объясняются высокой растворимостью в нем кислорода, оказывающей наиболее значительное влияние на экспериментальные данные.

Летучесть серебра выше температуры плавления довольно значительна, особенно в окислительной атмосфере. При плавке без вакуума теряется до 0,01…0,02 % Ag. В атмосфере инертных газов скорость испарения серебра меньше и в зависимости от давления инертного газа p (Па) она описывается формулой

$$\frac{v}{v^0} = \left(1 + 0,012p\right)^{-1}, \quad (1.12)$$

где v^0 – скорость испарения в вакууме;
v – скорость испарения в инертной атмосфере.

Таблица 1.7 – Важнейшие физические свойства серебра

Наименование свойств серебра	Значение
Атомный номер	47
Атомная масса	107,868
Плотность (при 20 °С), кг/м^3	10490
Постоянная кристаллической решетки, нм	0,40862
Атомный радиус, нм	0,144
Температура плавления, °С	960,5
Температура кипения, °С	2200
Теплоемкость (при 25 °С), Дж/(моль·К)	25,4
Теплота плавления, кДж/моль	11,3
Теплота испарения, кДж/моль	285
Теплопроводность (при 25 °С), Вт/(м·К)	433
Удельное электросопротивление (при 25 °С), мкОм·см	1,61
Твердость по Моосу (твердость алмаза =10)	2,7

Парциальное давление пара серебра в зависимости от температуры приведены ниже

t, °C	527	615	751	818
p, Па	$1{,}33\cdot10^{-7}$	$1{,}33\cdot10^{-5}$	$1{,}33\cdot10^{-3}$	$1{,}33\cdot10^{-1}$
t, °C	1163	1543	1870	2212
p, Па	13,3	133,0.	$1{,}33\cdot10^{2}$	$1{,}33\cdot10^{3}$

Серебро, как металл, имеет высшую среди всех металлов электропроводность и теплопроводность. При 20 °С его электропроводность на 8 %, а теплопроводность на 6 % выше, чем у меди, второго металла в этом ряду. Однако, электропроводность серебра зависит от чистоты металла и технологии его производства.

Серебро способно в расплавленном состоянии растворить до 20 объемов кислорода, что необходимо учитывать, не допуская резкого охлаждения расплава. Серебро представляет естественную смесь двух устойчивых изотопов с массовыми числами 107 и 109, искусственно получены радиоактивные изотопы серебра с массовыми числами от 102 до 117.

Подобно золоту, серебро встречается в самородном виде (содержит 10…20 % золота), но чаще в виде минералов серебра, представляющих собой химические соединения.

Серебро в основном находится в сернистых соединениях в виде сульфосолей или высокодисперсных включений сернистого серебра в кристаллы свинцового блеска.

В отличие от золота поверхность самородного серебра подвергается довольно значительным видоизменениям. Под влиянием света и окислителей оно нередко покрывается тонкой черной плёнкой, состоящей из оксида и гидрата оксида серебра или из дисперсного металлического серебра, образующегося при распаде химических соединений. Эта плёнка весьма тонкая и придает серебру желтоватый, золотистый оттенок.

В природе серебро встречается более чем в 60 химических соединениях, основными из которых являются следующие:

• роговое серебро, или кераргирит $AgCl$ - встречается в окисленных рудах, которое легко поддается извлечению цианированием и амальгамацией;

• серебряный блеск, или аргентит Ag_2S - встречается в сульфидных рудах и поддается извлечению цианированием при соблюдении специальных условий;

сульфидные минералы:

• стефанит $5Ag_2S \cdot Sb_2S_3$;

• пираргирит$3Ag_2S \cdot Sb_2S_3$;

• прустит $3Ag_2S \cdot As_2S_3$;

• дискразитAg_3Sb_2.

Имеются значительные рудные месторождения, в которых серебро с трудом поддается извлечению цианированием [29]:

• полибазит $9(Ag_2,Cu)S \cdot (Sb,As)_2S_3$, тетраэдрит $3(Cu,Ag)_2S \cdot Sb_2S_3$ – не поддаются непосредственному цианированию (без обжига);

• аргентоярозит $AgFe_3(OH)_6(SO_4)_2$ - встречается в рудах вторичного происхождения (железные шляпы и др.) и поддается извлечению цианированием только после предварительного хлорирующего обжига; при флотации он в значительной части теряется в хвостах;

• теллуриды и селениды серебра (например, Ag_2Te - гессит).

Сведения о суммарных мировых ресурсах серебра в зарубежной литературе отсутствуют. Как правило, это связано с отсутствием данных о ресурсах серебра в месторождениях комплексных серебросодержащих руд, рис. 1.14.

Выявленные ресурсы серебра в недрах 67 стран мира и почти 75 % этого количества связано с комплексными серебросодержащими месторождениями цветных и благородных металлов, и лишь около 25 % приходится на собственно серебряные месторождения. К числу основных стран-держателей запасов серебра, располагающих подтвержденными запасами, превышающими 15 тыс. т, принадлежат Перу, Польша, США, Таджикистан, Мексика, Канада, Боливия, Казахстан, Австралия, Аргентина, Чили, Индонезия, Япония. В недрах этих 13 стран сосредоточено порядка 74 % подтвержденных запасов серебра мира (без России). Россия по количеству разведанных запасов серебра занимает первое место в мире. Основные запасы серебра заключены в месторождениях шести геолого-промышленных типов. Месторождения первого из них – собственно серебряные содержат 30 % мировых подтвержденных запасов этого металла. Пять остальных типов объединяют комплексные серебросодержащие месторождения (в скобках – доля в подтвержденных запасах серебра): колчедан-полиметаллические (39 %), меднопорфировые (19 %), золото-серебряные (5 %), скарново-полиметаллические (4 %), стратиформные полиметаллические в карбонатных и терригенных породах (3 %).

Золото, серебро, медь и метеоритное железо известны и использовались человеком в повседневной жизни с глубокой древности – 8…12 тыс. лет до н.э. На рис. 1.15 показана динамика добычи и цена серебра по годам [1].

По данным геологической службы США, мировые запасы серебра составляют 512 тысяч тонн, причем наибольшими запасами этого благородного металла обладают такие страны как: Перу – 23 %; Чили – 14 %; Австралия, Россия и Польша по 14 %; Китай – 8 %; Мексика – 7 %; США – 5 %.

По оценкам экспертов этих мировых запасов должно хватить примерно на 22 года при современных темпах добычи. Следует отметить, что серебро обладает превосходными техническими характеристиками и широкомасштабно используется в промышленности. А спрос на него не только уже долгое время превышает предложение, но и прогнозировано растет. Кроме того, по оценкам аналитиков, кризисные процессы в мировой экономике в целом и на уровне национальных экономик, приведут Центральные банки к наращиванию монетизации долгов, что, в свою очередь, усугубит инфляционные процессы. А это будет способствовать росту стоимости и спроса на акции горнорудных компаний. Отметим, что серебро это еще и самостоятельный инструмент долгосрочного инвестирования и сохранения своего капитала. По прогнозам экспертов в скором времени цена одной унции серебра достигнет отметки свыше 50 долларов. Самыми крупными компаниями, добывающими серебро, являются INDUSTRIASPENOLES, а также BHP и AURUBIS, их совокупная доля в общемировом производстве составляет свыше 25%. Ежегодно в мире добывается более 23…24 тысячи тонн серебра. По данным The Silver Institute, объемы добычи серебра в мире выросли в 2012 году на 30,0 Moz (Миллион тройских унций – $10^6 \cdot 31{,}1$ г) до 787,0 Moz (24476 тонн), прежде всего из-за увеличения выпуска металла как побочного продукта при производстве свинца и цинка. Поставка металла с серебряных рудников выросли на 1 % и составили 28 % совокупного объема добычи серебра. Основные наличные издержки на добычу серебра на рудниках повысились до 8,88 долл. США за тр. унцию, отражая более высокую стоимость труда, электричества и эксплуатационных расходов. Добыча серебра в последние годы ведущими странами в мире представлена в табл. 1.8.

По данным The Silver Institute, в 2012 г. мировое потребление серебра в целом увеличилось на 0,9 %, до 1048 Moz (примерно до

32593 тонны). Данный показатель остался ниже значения 2010 года - 1076 Moz. В период с 2001 по 2012 год объем потребления серебра в мире вырос на 171 Moz. Росту спроса на металл в последние двенадцать лет способствовали увеличение потребления в базовых отраслях промышленности, а также рост популярности металла, как объекта инвестиций.

Таблица 1.8 – Структура добычи серебра по странам*), т

Страны	2008 г.	2009 г.	2010 г.	2011 г.	2012 г.
Австралия	1926	1635	1864	1730	1900
Боливия	1114	1326	1259	1210	1300
Канада	728	631	596	572	530
Китай	2800	2900	3500	3700	3800
Мексика	3236	3554	4411	4150	4250
Перу	3686	3854	3640	3410	3450
Польша	1161	1207	1181	1170	1170
Россия	1132	1313	1145	1350	1500
США	1250	1250	1280	1120	1050
Чили	1405	1301	1276	1290	1130
Другие страны	2962	3029	2948	3598	3920
Всего в мире	21400	22000	23100	23300	24000

*) Источник - US Geological Survey

Объем продаж из госзапасов снизился на 39 % до минимального за 15 лет уровня в 7,4 Moz. Продолжающееся снижение объемов поставок из России и отсутствии продаж из госзапсов Китая и Индии были первичными факторами. Уменьшение объема поставок серебрянного лома украшений и посуды в западных странах в совокупности с дальнейшим падением объемов серебра, поступающих от сектора фотографии, стимулировало снижение выпуска металла из вторсырья на 1,6 % до 253,9 Moz, табл. 1.9.

Таблица 1.9 – Структура мирового спроса на серебро, млн. тр. унций*)

Отрасли	2008 г.	2009 г.	2010 г.	2011 г.	2012 г.
Базовые отрасли промышленности	490,9	403,6	500,7	487,8	465,9
Фотография	101,3	79,3	72,1	66,1	57,8
Ювелирное производство	179,1	178,7	192,8	186,5	185,6
Серебряная посуда	59,8	55,0	52,8	48,3	44,9
Монеты и медали	65,3	78,8	99,4	118,3	92,7
Всего промышленность	896,4	795,4	917,9	907,1	846,8

Продолжение табл. 1.9

Отрасли	2008 г.	2009 г.	2010 г.	2011 г.	2012 г.
Рехеджирование производителей	8,7	17,4	–	–	41,5
Чистые инвестиции	9,3	116,3	158,3	132,3	160,0
Всего спрос	914,3	929,1	1076,2	1039,4	1048,3

*) Источник - The Silver Institute

Большой спрос на серебро со стороны инвесторов (а он составил примерно четверть совокупного спроса на серебро в мире) стал доминирующим фактором, определившим движение цен на металл в 2012 году. Средний уровень цен в 2012 году в 31,15 долл./тр.унц. стал вторым самым высоким за все время после показателя 2011 года. В то время как 2012 год был изменчивым для большинства драгоценных металлов, в мире в целом, инвестиции в серебро увеличились до в общей сложности 252,7 миллионов тр. унций (Moz). В денежном эквиваленте это приблизительно 8 млрд. долл., что существенно выше среднегодового показателя 1,2 млрд. долл. в период 2001-2010 гг. Такие данные содержатся в обзоре “World Silver Survey 2013”, опубликованном The Silver Institute.

Аналитики HSBC повысили прогноз цен на серебро на 2013 и 2014 годы, поскольку интерес к этому драгоценному металлу повышается благодаря растущему промышленному спросу. В 2013 году серебро может подорожать до 33 долл. США за тр. унцию по сравнению с прежней оценкой в 32 долл. США за тр. унцию. В 2014 году, по их мнению, драгметалл в среднем будет стоить 31 долл. США за тр. унцию против прежнего прогноза в 28 долл. США за тр. унцию. HSBC выделяет четыре основных фактора, способных привести к росту цен в 2013 году. Это повышение промышленного спроса, стабильный интерес инвесторов к физическим активам, значительные покупки монет и слитков, а также повышение спроса со стороны ювелирной отрасли. "Увеличение использования серебра в промышленности - это один из самых веских аргументов в пользу более высокой стоимости", - говорится в сообщении банка. Динамика среднегодовых цен на серебро в Лондоне (рынок наличных контрактов), долл. за тройскую унцию приведены на рис. 1.16.

По результатам анализа в 2011...2012 г.г. мировым лидером по добыче серебра является Мексика, на долю которой приходится по-

рядка 19…20 % общемировой добычи. Несмотря на войну правительства с крупнейшими наркокартелями, горнорудные компании Мексики, обладают наибольшим потенциалом развития по сравнению с компаниями других стран. Они отличаются высоким уровнем рентабельности и положительной бухгалтерской отчетностью. Напряженность ситуации внутри страны, конечно, является дополнительным фактором риска, однако эта социально опасная тенденция, пока почти не затрагивает эффективность работы горнорудных компаний Мексики.

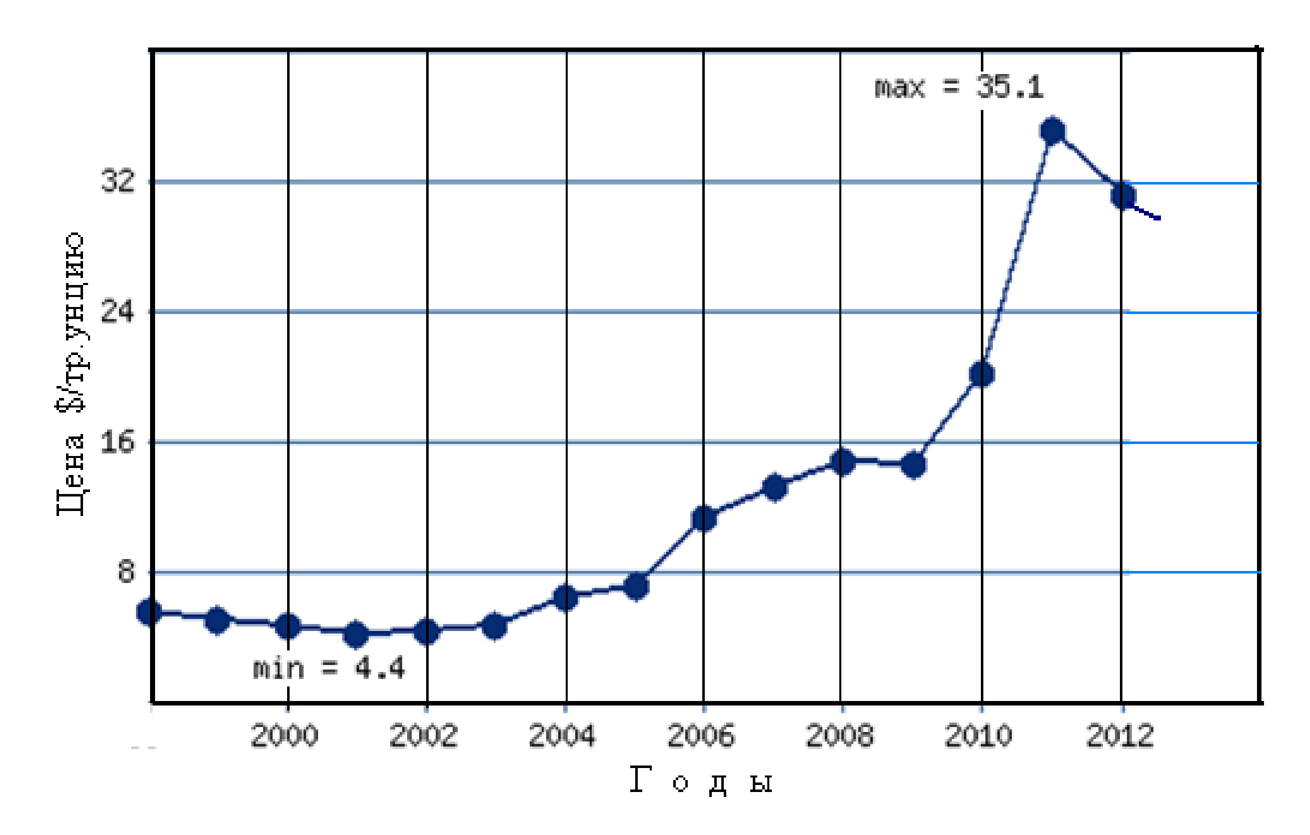


Рисунок 1.16 – Динамика цен на серебро, Лондонская биржа металлов (LBM). (Источник - www.kitco.com)

Как бы это парадоксально не звучало, но серебро входит в число самых дорогих металлов, но в тоже время серебро относится к дешевым металлам. Цена серебра за 1 грамм не превышает 1,1 долл. США.

2 МЕТАЛЛЫ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ

Металлы платиновой группы (МПГ), платиноиды - химические элементы второй и третьей триады VIII группы Периодической системы Д.И. Менделеева. Основные физические и механические свойства платиновых металлов представлены в табл. 2.1 [1, 18, 32]. В дополнение необходимо указать, что Ru и Os очень тверды и хрупки (возможно вследствие присутствия примесей). Rh и Ir обладают меньшими твердостью и хрупкостью, а Pd и Pt ковки, поддаются прокатке, волочению, штамповке при комнатной температуре. Интересна способность некоторых платиновых металлов (Ru, Pd, Pt) поглощать водород. Особенно это свойственно Pd, объем которого поглощает до 900 объемов H_2. При этом Pd сохраняет металлический вид, но растрескивается и становится хрупким. Все платиновые металлы парамагнитны. Магнитная восприимчивость χ при 18 °С равна, $1 \cdot 10^{-6}$ электромагнитных единиц: 0,05 – Os; 0,50 – Ru; 5,4 – Pd; Rh, Ir и Pt несколько более 1,0.

Согласно давно установившейся традиции, платиновые металлы принято помещать в VIII группу периодической системы элементов. В соответствии с этим, следовало ожидать, что все платиновые металлы должны иметь высшую степень окисления +8. Однако это наблюдается только у Ru и Os, прочие же платиновые металлы проявляют валентность не выше +6. Объясняется это тем, что у атомов Ru и Os остаются незаполненными соответственно внутренние подуровни 4f и 5f. Поэтому для атомов Ru и Os возможно возбуждение не только с подуровней 5s и 6s на подуровни 5p и 6p, но и с подуровней 4d и 5d на подуровни 4f и 5f.

Таблица 2.1 – Общая характеристика металлов платиновой группы

Параметры	Металлы платиновой группы					
	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
Атомный номер	44	45	46	76	77	78
Атомная масса	101,07	102,91	106,4	190,2	192,22	195,09
Среднее содержание в земной коре, % по массе	$5 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$
Атомный радиус, Å	1,34	1,34	1,37	1,36	1,36	1,39

Продолжение табл. 2.1

Параметры	Металлы платиновой группы					
	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
Ионный радиус, Å (по Л. Полингу) Me^4	0,67	0,68	0,65	0,65	0,68	0,65
Конфигурация внешних электронных оболочек	4d75s1	4d85s1	4d10	5d66s2	5d26s2	5d96s1
Состояния окисления	1…8	1…4	2…4	2…4,6,8	1…4,6	2…4
Плотность (при 20 °С), ×10 кг/м^3	12,2	12,42	11,97	22,5	22,4	21,45
Температура плавления, °С	2250	1960	1552	3050	2410	1769
Температура кипения, °С	4900	4500	3980	5500	5300	4530
Модуль нормальной упругости, ×10^3 кгс/мм	47,2	32	12,6	58	52	17,3
Твердость по Бринеллю, кгс/мм^2	220	139	49	400	164	47
Временное сопротивление разрыву, кгс/мм^2	48	–	–	23	53	47
Относительное удлинение при разрыве	–	15	24…30	–	2	31

Вследствие этого в атомах Ru и Os появляется по 8 непарных электронов и валентность +8. Электронные конфигурации атомов Rh, Ir, Pd, Pt такой возможности не допускают. Поэтому в некоторых вариантах таблицы Д.И. Менделеева эти элементы (а также Co и Ni) выносят за пределы VIII группы. Все платиновые металлы легко образуют комплексные соединения, в которых имеют различные степени окисления и различные координационные числа. Комплексные соединения платиновых металлов, как правило, окрашены и очень прочны.

Химические свойства платиновых металлов имеют много общего. Все они в компактном виде (кроме Os) малоактивны. Однако в виде так называемой черни (мелкодисперсного порошка) платиновые металлы легко адсорбируют S, галогены и других неметаллы. Чернь обычно получают восстановлением платиновых металлов из водных растворов их соединений. Компактные Ru, Rh, Os, Ir, будучи сплав-

лены с Pt, Zn, Pb, Bi, переходят в раствор при действии царской водки, хотя она не действует на эти металлы, взятые отдельно.

При нагревании с O_2 и сильными окислителями Ru и Os образуют легкоплавкие кристаллы-тетроксиды - оранжевый RuO_4 и желтоватый OsO_4. Оба соединения летучи, пары их имеют неприятный запах и весьма ядовиты. При действии восстановителей превращаются в низшие оксиды RuO_2 и OsO_2 или в металлы. Со щелочами RuO_4 образует рутенаты, например, рутенат калия K_2RuO_4 по реакции

$$RuO_4 + 2KOH = K_2RuO + ½O_2 + H_2O\,. \qquad (2.1)$$

При действии хлора K_2RuO_4 превращается в перрутенат калия

$$K_2RuO_4 + ½Cl_2 = KRuO_4 + KCl\,. \qquad (2.2)$$

Тетраоксид OsO_4 дает с КОН комплексное соединение $K_2[OsO_4(OH)_2]$. С фтором и другими галогенами Ru и Os легко реагируют при нагревании, образуя соединения типа RuF_3, RuF_4, RuF_5, RuF_6. Осмий дает подобные же соединения, кроме OsF_3. Весьма интересны комплексные соединения Ru с ксеноном $Xe[RuF_6]$ (канадский химик Н. Бартлетт, 1962), а также с молекулярным азотом - $[(NO)(NH_3)_4N_2Ru(NH_3)_4NO]Cl$ (советский химик Н.М. Синицын, 1962) и $[Ru(NH_3)_5N_2]Cl_2$ (канадский химик А. Аллен, 1965).

На компактные Rh и Ir царская водка не действует. При прокаливании в O_2 образуются оксиды Rh_2O_3 и Ir_2O_3, разлагающиеся при высоких температурах.

Палладий легко растворяется при нагревании в HNO_3 и концентрированной H_2SO_4 с образованием нитрата $Pd(NO_3)_2$ и сульфата $PdSO_4$. На платину эти кислоты не действуют. Царская водка растворяет Pd и Pt, причем образуются комплексные кислоты – тетрахлоропалладиевая кислота $H_2[PdCl_4]$ и гексахлороплатиновая - коричнево-красные кристаллы состава $H_2[PtCl_6]{\cdot}6H_2O$. Из ее солей наибольшее значение для технологии платиновых металлов имеет хлорплатинат аммония $(NH_4)_2[PtCl_6]$ - светло-желтые кристаллы, малорастворимые в воде и почти не растворимые в концентрированных растворах NH_4Cl. При прокаливании они разлагаются по реакции

$$\left(NH_4\right)_2\left[PtCl_6\right] = Pt + 2Cl_2 + 2NH_4Cl. \qquad (2.3)$$

При этом Pt получается в мелкораздробленном виде (платиновая губка, или губчатая платина).

Основным источником получения платиновых металлов служат сульфидные медно-никелевые руды, месторождения которых находятся в России (г. Норильск), Канаде (г. Садбери, провинция Онтарио), ЮАР.

К основным минералам платиновой группы относятся:

- купроплатина – 5…13 % Cu, 13…17 % Fe;
- никелистая платина - 3 % Ni, 13,6 % Fe;
- брэггит (Pt, Pd, Ni)S;
- палладистая платина – 7…37 % Pd;
- иридистая платина - 30 % Ir;
- самородный иридий (Урал) - до 20 % Pt;
- самородная платина - частицы от мелкой пыли до 30…50 мм. Масса наиболее крупного самородка, найденного на Урале, составляет 9 кг;
- маложелезистая - содержание Fe менее 6 %;
- поликсен - содержание Fe 6…10 %;
- железистая или ферроплатина - содержание Fe 12…20 %;
- осмистый иридий – (невьянскит, г. Невьянск, Россия) - до 44 % Ir, 20…45 % Os, до 0,5 % Ru, 7…12 % Pt, до 7,7 % Pd;
- иридистый осмий – 65 % Ir, 31 % Os, до 20 % Pt, 13 % Rh, 9 % Ru;
- сыссертскит – 17 % Ir, 68 % Os, 8,9 % Ru, 4,5 % Rh, до 0,2 % Pt.

Распространение МПГ в природе. Платиновые металлы принадлежат к наиболее редким элементам, их среднее содержание в земной коре (кларки) точно не установлено. Самые редкие в земной коре - Rh и Ir ($1 \cdot 10^{-7}$ % по массе), наиболее распространен Os ($5 \cdot 10^{-6}$ %). Содержание платиновых металлов повышено в ультраосновных и основных изверженных породах, происхождение которых связано с глубинными магматическими процессами. К этим породам приурочены месторождения платиновых металлов. Еще выше среднее содержание платиновых металлов в каменных метеоритах, которые счита-

ются аналогами средней мантии Земли (кларки платиновых металлов в каменных метеоритах составляют $n \cdot 10^{-4} \ldots 10^{-5}$ % по массе). Для земной коры характерно самородное состояние платиновых металлов, а у Rh, Pd, Os и Pt известны также немногочисленные соединения с серой, мышьяком и сурьмой. Установлено около 30 минералов платиновых металлов, больше всего их у Pd и Pt. Все минералы образовались на больших глубинах при высоких температурах и давлениях. Платина и другие платиновые металлы встречаются в виде примеси во многих сульфидах и силикатах ультраосновных и основных пород. Геохимия платиновых металлов в биосфере почти не изучена, их содержание в гидросфере и живом веществе не установлено. Некоторые осадочные марганцевые руды обогащены Pt (до $1 \cdot 10^{-3}$ %), в углях наблюдалась концентрация Pt и Pd ($1 \cdot 10^{-6}$ %); повышенное содержание платиновых металлов отмечалось в фосфоритах (вятских), в золе деревьев, растущих на месторождениях Pt.

2.1 Платина

Платина (Pt, лат. Platinum) благородный металл серо-стального цвета, входит в «тройку» востребованных вместе с золотом и серебром, рис. 2.1. Сейчас платина является даже более востребованным металлом, чем остальные два, и не только в ювелирной промышленности. Тяжелая и мягкая платины широко используется в ювелирном и зубоврачебном деле, медицине, изготовлении зеркал для лазерной техники, элементов сопротивления, применяется она также и для изготовления монет.

Платиновые составы и элементы можно встретить в ЖКИ-дисплеях, в механизме большегрузных автомобилей, в катализаторах для нефтепереработки и много где еще.

История платины весьма интересна и полна неожиданностей [1,18, 33]. Когда испанцы в середине XVI в. познакомились в Южной Америке с новым для себя металлом, внешне очень похожим на серебро (по-испански plata), они назвали его platina, что буквально означает «маленькое серебро», «серебришко». Объясняется такое несколько пренебрежительное название исключительной тугоплавкостью платины, которая не поддавалась переплавке, долгое время не

находила применения и ценилась вдвое ниже, чем серебро. Но когда ювелиры обнаружили, что платина хорошо сплавляется с золотом, некоторые из них стали подмешивать сравнительно дешевый металл к золотым изделиям. Обнаружить подделку по плотности было невозможно: платина тяжелее золота, и с помощью более легкого серебра нетрудно было в точности подогнать плотность слитка к плотности золота. Король Испании был вынужден запретить ввоз платину на территорию только что открытого Старой Европой металла, который в Америке добывали еще инки [1, 18]. Закон этот был отменен только в 1778 г.

А еще несколько сотен лет назад платина была дешевым металлом, от которого стремились избавиться, не брезгуя топить его в море. Такое отношение к металлу, название которого даже переводится пренебрежительно как «маленькое серебро», обусловлено тем, что испанские фальшивомонетчики очень быстро начали применять его для изготовления ненастоящих монет. Сейчас, конечно, ситуация изменилась: платина стоит очень дорого, применяется очень широко, в мире давно существует пятерка стран, в которой этот металл добывается.Из всех платиновых металлов наибольшее применение имеет Pt, До второй мировой войны 50 % Pt расходовали для изготовления ювелирных изделий. Во второй половине XX в. до 90 % платины расходовалось на научные и промышленные цели. Из платины делают лабораторные приборы - тигли, чашки, термометры сопротивления, а также используют в приборах, применяемых в аналитических и фи-

зико-химических исследованиях. Порядка 50 % потребляемой Pt, частично в виде сплавов с Rh, Pd, Ir используют как катализаторы в производстве азотной кислоты при окислении NH_3, в нефтехимической промышленности и многих других. До 25 % платины расходуется на изготовление элементов электротехники, радиотехники, автоматики, телемеханики, применение в медицинской практике. Используется платина и как антикоррозионное покрытие.

В середине XVIII в. химики изучили свойства платины и признали ее новым элементом. Благодаря исключительной химической стойкости платину начали использовать для изготовления химического оборудования. Так, в 1784 г. был изготовлен первый платиновый тигель, а в 1809 г. – платиновая реторта массой 13 кг; такие реторты использовали для концентрирования серной кислоты. Изделия из платины делали путем ковки или горячего прессования, поскольку электропечей, дающих достаточно высокую температуру, тогда не было. Со временем научились расплавлять платину в пламени гремучего газа, и на Лондонской выставке 1862 г. можно было видеть отливки из платины массой до 200 кг.

В России впервые обнаружили платину на Урале близ Екатеринбурга в 1819 г., а спустя 5 лет в Нижнетагильском округе были открыты платиновые россыпи. Уральские месторождения были настолько богатыми, что Россия быстро заняла первое место в мире по добыче этого металла. Так, только в 1828 г. в России было добыто более 1,5 тонн платины – больше, чем за 100 лет в Южной Америке. А к концу XIX в. добыча платины в России в 40 раз превышала суммарную добычу во всех остальных странах. Один из обнаруженных на Урале самородков платины имел массу 9,6 кг.

В россыпных месторождениях (обеспечивающих, в целом, небольшую часть мировой добычи) платина представлена шлиховой платиной - сплав платиновых металлов, в основном, с железом. В коренных месторождения минералы платины и палладия преимущественно вкраплены в основные рудообразующие сульфидные минералы меди, никеля, железа: халькопирит, пентландит, пирротин, рис. 2.2.

На одном из богатейших месторождений южного Норильска главнейшей формой нахождения платины являются ее собственные

минералы - изоферроплатина, куперит, палладиевый рустенбургит, платиновый атокит. В центральных (по латерали) частях тел вкрапленных руд в основном развиты изоферроплатина, рустенбургит, атокит, а в периферийных - куперит.

Извлечение ценных компонентов начинается ещё на стадии рудоподготовки. На первом этап, чтобы исключить переизмельчение сульфидных минералов и минералов платины, в контуре измельчения установлены аппараты флэш-флотации и центробежные гравитационные сепараторы. Это позволяет извлекать в концентрат наиболее крупные зерна сульфидов ещё до флотации и минимизировать образование шламовых частиц, которые практически не извлекаются.

На втором этапе предусмотрена первичная плавка на файнштейн. На этом этапе предусмотрен одновременный непрерывный выпуск из печи трех продуктов плавки: отвального шлака, маложелезистого файнштейна (файнштейн - промежуточный продукт при производстве меди и никеля из сульфидных руд) и высокометаллизированного штейна (штейн - промежуточный продукт в цветной металлургии, сплав сульфидов железа и цветных металлов), рис. 2.3.

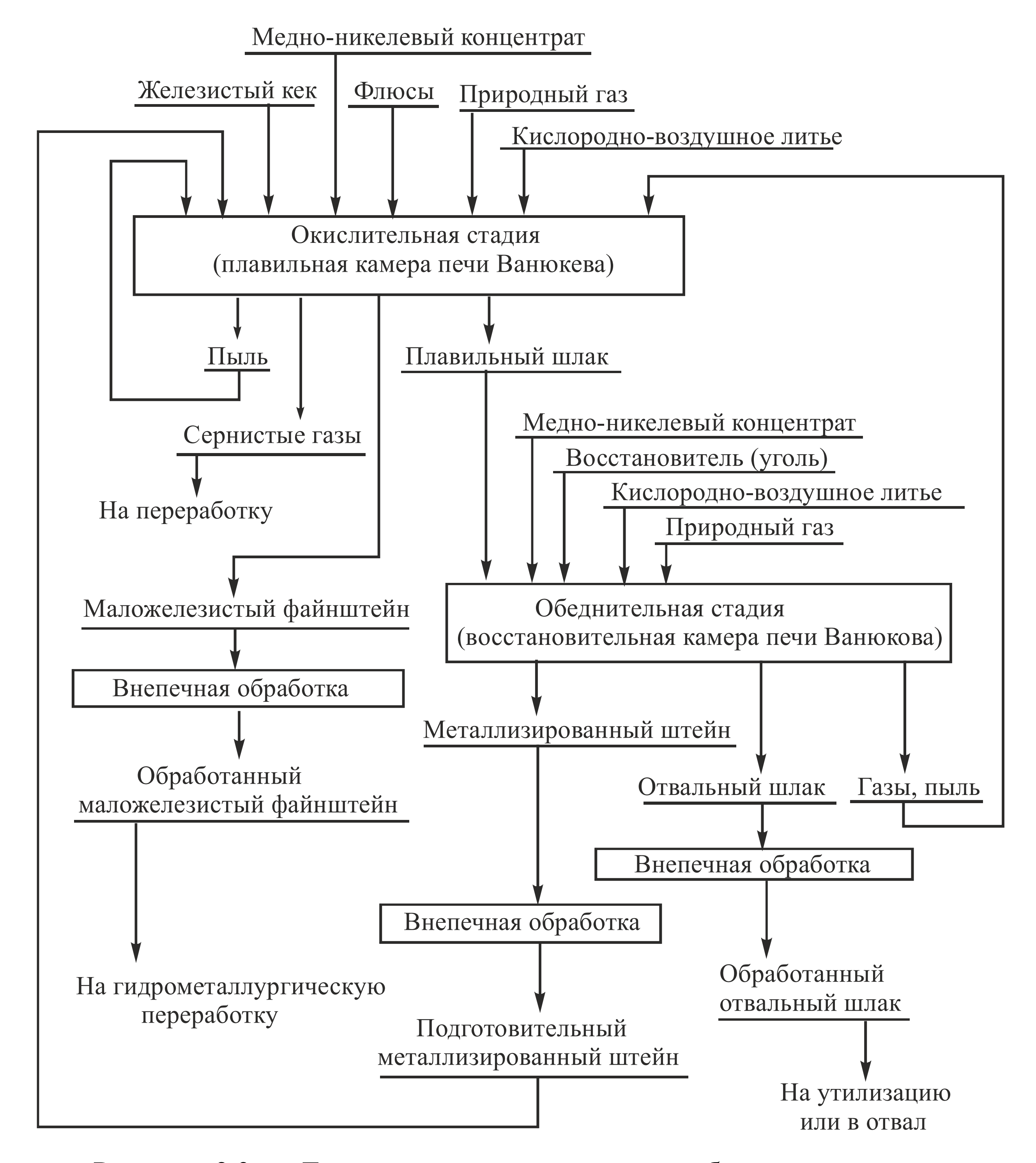


Рисунок 2.3 – Технологическая схема переработки медно-никелевого концентрата на маложелезистый файнштейн

К середине XIX в. в Англии и Франции были проведены обширные исследования по аффинажу (очистке от других металлов) платины. Промышленный способ получения слитков чистой платины впервые осуществил в 1859 г. французский химик А. Сент-Клер Девиль. После этого почти вся уральская платина стала закупаться иностранными фирмами и вывозиться за рубеж. Сначала ее скупали в ос-

новном французские и английские фирмы, в том числе и знаменитая «Джонсон Маттей и К°» в Лондоне. Затем к ним присоединились американские и немецкие фирмы.

Химики, исследовавшие самородную платину, обнаружили в ней ряд новых элементов. В начале XIX в. английский химик У. Волластон, изучая ту часть сырой платины, которая растворялась в царской водке, открыл палладий и родий, а его соотечественник С. Теннант в нерастворимом остатке обнаружил иридий и осмий. Наконец, в 1844 г. профессор Казанского университета К.К. Клаус открыл последний элемент платиновой группы – рутений.

В 1826 г. петербургский инженер П.Г.Соболевский разработал способ получения ковкой платины. Для этого самородную платину растворяли в царской водке и получали гексахлороплатиновую (IV) кислоту

$$3Pt + 4HNO_3 + 18HCl \rightarrow 3H_2[PtCl_6] + 4NO + 8H_2O. \qquad (2.4)$$

Из этого раствора после его нейтрализации осаждали практически нерастворимый гексахлороплатинат аммония, который промывали и прокаливали

$$(NH4)_2[PtCl_6] \rightarrow Pt + 2NH_4Cl + 2Cl_2. \qquad (2.5)$$

Полученный порошок платины («платиновую губку») далее можно было путем холодного и горячего прессования и ковки превращать в различные изделия высокого качества. Так, в России были получены первые платиновые изделия – тигли, чашки, медали, проволока. Процесс получил мировую известность, им заинтересовался даже Николай I, посетивший лабораторию и лично наблюдавший за очисткой платины. Подобный метод обработки тугоплавких металлов, так называемая порошковая металлургия, не потерял своего значения и по сей день.

Работа Соболевского вскоре получила неожиданное продолжение. Большое количество добываемой на Урале платины не находило достойного практического применения. И тогда по предложению министра финансов России Е. Канкрина с 1828 г. в России впервые в мировой истории начали выпускать платиновые монеты достоинст-

вом 3, 6 и 12 рублей. Такие странные номиналы объясняются тем, что по диаметру эти монеты соответствовали традиционным российским монетам достоинством 1 рубль, 50 и 25 копеек. При этом 12-рублевая монета имела массу 41,41 г, а в рублевой монете чистого серебра было 18 г. Таким образом, по стоимости металла платиновые монеты были дороже серебряных в 5,2 раза, что как раз соответствовало ценам на платину в те годы. Было выпущено за 17 лет 1372 тыс. трехрублевых монет, 17582 шестирублевых и 3303 двенадцатирублевых общей массой 14,7 тонны. Это был уникальный случай в мировой финансовой системе. Русские платиновые монеты XIX в, в настоящее время, большая редкость: цена 12-рублевой монеты превышает 5000 долларов.

После прекращения чеканки монет из платины ее добыча резко (почти в 20 раз) упала, но затем вновь начала расти. и в 1915 г. на долю России приходилось 95 % от общего количества платины, добываемой в мире (остальные 5 % получала Колумбия). Однако в России она практически не находила спроса и почти вся шла на экспорт. Так, в 1867 г. Англия скупила весь запас платины в России – более 16 тонн. К концу XIX в. добыча платины в России достигла 4,5 тонн в год, а в настоящее время во всем мире ее добывается примерно 100 тонн в год. Кроме России, платина добывается в Южной Африке, Канаде, США. До 1914 г. Россия занимала первое место по добыче платины, второе - Колумбия; с 1930 г. на второе место вышла Канада, с 1945 г. – Южная Африка.

До середины XX в. основная часть платины шла на ювелирные изделия. В настоящее время платина используется в основном в технических целях. Область применения платины и ее сплавов – автомобилестроение (катализаторы дожигания выхлопных газов), электротехника (тугоплавкую и химически стойкую платиновую спираль или ленту в электропечах можно разогреть почти до белого каления), нефтехимический и органический синтез (получение бензинов с высоким октановым числом, разнообразные реакции гидрирования, изомеризации, циклизации, окисления органических соединений), синтез аммиака.

Платина – конструкционный материал стекловаренных печей для производства высококачественного оптического стекла. Из платины и ее сплавов изготавливают фильеры для получения стекловолокна, высокотемпературные термопары и термометры сопротивления, электроды в электролизных аппаратах, лабораторная посуда и оборудование, кислото- и жароупорная аппаратура химических заводов., Платина во всем мире используется в точном машиностроении.

В 1799 г. из сплава платины (90 %) и иридия (10 %) фирмой «Джонсон Маттей и К°» в Лондоне был изготовлены эталоны метра, длина которых соответствовала одной сорокамиллионной части Парижского меридиана. Эти эталоны были помещены в специальное хранилище в Международном бюро мер и весов в Париже. Эталон метра имел вид бруска длиной 1020 мм, имеющего в поперечном сечении форму буквы «X», вписанной в квадрат со стороной 20 мм. На двух концах бруска на отполированных местах нанесены тончайшие штрихи, расстояние между которыми и было принято за эталон метра, рис. 2.4

В 1960 г. было решено отказаться от использования изготовленного данного предмета в качестве эталона метра. В настоящее время метр равен расстоянию, которое проходит свет в вакууме за промежуток времени, равный 1/299792458 секунды.

Эталон килограмма из этого же сплава имел форму цилиндра диаметром и высотой 39 мм.

В течение длительного времени платина использовалась также для определения эталона силы света, испускаемого 1см^2 поверхности расплавленной чистой платины при температуре ее затвердевания.

Кристаллы тетрацианоплатината бария $Ba[Pt(CN)_4]\cdot 4H_2O$ (раньше его называли платиносинеродистым барием) имеют интересные свойства: под действием рентгеновского и радиоактивного излучения они ярко светятся желто-зеленым светом.

Раньше экраны, покрытые составом из этого соединения, широко использовали в научных исследованиях; ими пользовались К. Рентген, Э. Резерфорд и многие другие знаменитые физики и химики.

Мировое потребление платины (более 200 тонн в год) нередко превышает ее добычу. В таком случае оно покрывается за счет старых запасов, а также регенерации платины из отработавших свой ресурс катализаторов, изделий и промышленных отходов. Больше всего платины (десятки тонн в год) расходуется на катализаторы дожигания выхлопных газов автомобилей. Во многих странах большинство выпускаемых автомобилей снабжается такими каталитическими устройствами (в Швеции уже в 80-х число таких автомобилей приблизилось к 100 %). Очень много платины идет на украшения. В то же время химическая и нефтехимическая промышленность расходуют всего несколько процентов всей платины, примерно столько же – стекольная, чуть больше (около 6 %) – электротехническая. В некоторых странах платина, наряду с золотом, хранится в банках; для этой цели из нее отливают слитки массой 0,5 и 1 кг. Динамика добычи, производства и потребления платины в XXI веке представлена табл. 2.2.

Цена на платину на мировом рынке колеблется, иногда вплотную приближаясь к ценам на золото (так было, например, в феврале 1988 г.), а иногда заметно превышая их (например, 1 грамм золота в феврале 2009 г. стоил 12 долларов, а платины – более 22 долларов).

Таблица 2.2 – Производство и потребление платины в мире, тонн *)

Добыча, виды потребления	Год/тонн				
	2008	2009	2010	2011	2012
Всего добыча	184,8	187,5	188,2	201,8	175,5
Вторичное производство	56,9	43,7	56,9	64,1	63,1
Всего производство	241,7	231,2	245,1	265,9	238,6
Автомобили	113,7	68,0	95,6	99,1	100,8
Химическая промышленность	12,4	9,0	13,7	14,6	14,0
Электротехника	7,1	5,9	7,2	7,2	5,1
Стекольная промышленность	9,8	0,3	12,0	16,0	5,6
Инвестиции	17,3	20,5	20,4	14,3	14,2
Ювелиры	64,1	87,4	75,3	77,0	86,5
Медицинская промышленность	7,6	7,8	7,2	7,2	7,3
Нефтеперерабатывающая промышленность	7,5	6,5	5,3	6,5	6,2
Прочее	9,0	5,9	9,3	10,0	10,6
Всего потребление	248,5	211,4	246,0	251,9	250,3
Баланс рынка	–6,8	19,8	–0,9	14,0	–11,7

*) данные Johnson Matthey (Platinum Today)

Химиков же, в основном, интересуют цены на платину и ее соединения как реактивы для научных исследований, рис. 2.5.

Цена эта зависит от трех факторов: чистоты, физического состояния продукции повышенной продукции (порошок, дробь, фольга, проволока, сетка и т.п.); приобретаемого количества (скидка при увеличении закупки; например, грамм платиновой фольги толщиной 0,5мм и чистотой 99,99 % при закупке 7 г обойдется вдвое дешевле, чем при закупке 2 г). В общем, очищенные металлы – реактивы, а также содержащие их химические соединения (например, ацетилацетонат платины (II), оксид платины (IV), гексахлороплатинат (IV) аммония и др.) стоят значительно дороже «валютной» платины.

При комнатной температуре платина весьма инертна, при нагревании в атмосфере кислорода медленно окисляется с образованием летучих оксидов. В мелкораздробленном состоянии поглощает боль-

шие количества кислорода. Платина растворяется в жидком броме и в царской водке. При нагревании реагирует с другими галогенами, пероксидами, углеродом, серой, фосфором, кремнием. Платина, особенно в мелкораздробленном состоянии, является очень активным катализа тором многих химических реакций, в том числе используемых в промышленных масштабах.

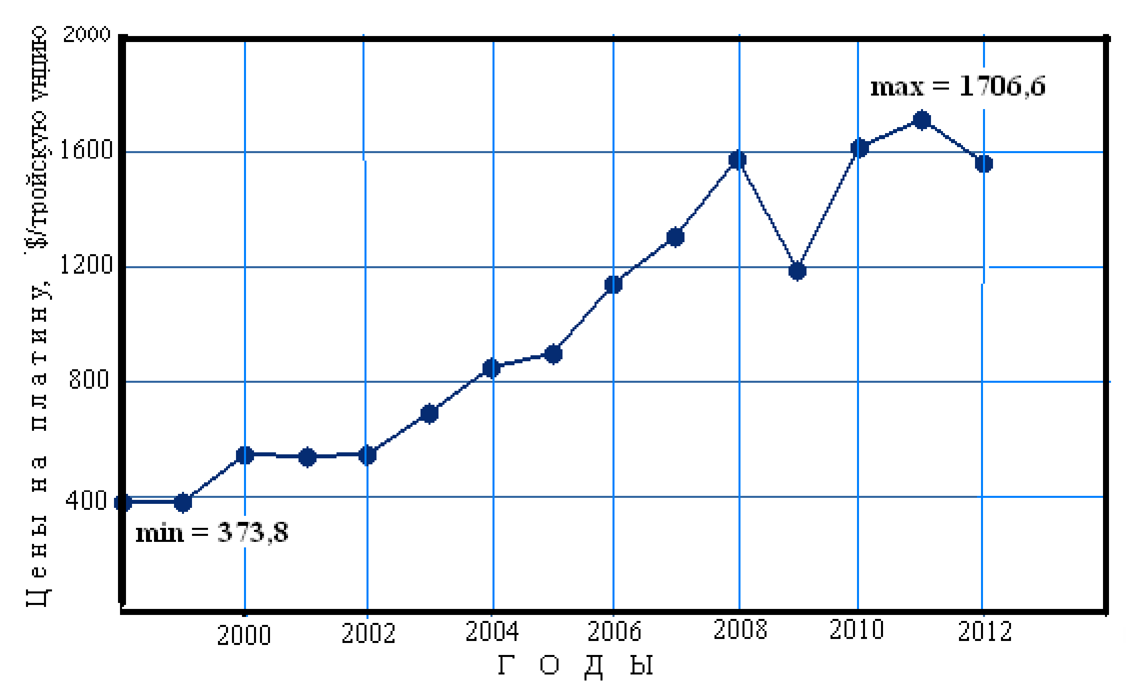


Рисунок 2.5 – Динамика цены на платину в XXI веке

Например, платина катализирует реакцию присоединения водорода к ароматическим соединениям даже при комнатной температуре и атмосферном давлении водорода. Еще в 1821 г. немецкий химик И. Дёберейнер обнаружил, что платиновая чернь способствует протеканию ряда химических реакций; при этом сама платина не претерпевала изменений. Платиновая чернь – мельчайший порошок платины с размером частиц 20…40 мкм. Как и все мелкораздробленные металлы (даже золото), платиновая чернь имеет черный цвет. Каталитическая активность платиновой черни намного выше, чем у компактного металла.

Так, платиновая чернь окисляет пары винного спирта до уксусной кислоты уже при обычной температуре. В 1823 г. И. Дёберейнер открыл способность губчатой платины при комнатной температуре воспламенять водород. Если смесь водорода и кислорода (гремучий газ) ввести в соприкосновение с платиновой чернью или с губчатой

платиной, то сначала идет сравнительно спокойная реакция горения. Но так как эта реакция сопровождается выделением большого количества теплоты, платиновая губка раскаляется, и гремучий газ взрывается. На основании своего открытия И. Дёберейнер сконструировал «водородное огниво» – прибор, широко применявшийся для получения огня до изобретения спичек. Платина разрушается при нагревании со щелочами в присутствии кислорода, поэтому в платиновой посуде нельзя плавить щелочи. Данные о спросе и предложениях платины на мировом рынке представлены в табл. 2.3.

Таблица 2.3 – Спрос и предложения платины на мировом рынке в XXI в, т

Направления и виды поставок и спроса	Годы		
	2003 г.	2004 г.	2005 г.
Предложения	192,82	201,84	206,19
ЮАР	144	155.81	158.92
Россия	32,66	26,28	27,58
Северная Америка	9,17	11,97	11,2
Прочие страны	7,00	7,78	8,40
Спрос	203,08	203,39	208,37
Атомобильная промышленность	81,64	87,08	94,86
Ювелирная производство	78,06	67,18	60,96
Электро-радиопромышленность	8,09	9,33	11,2
Производство стекла	6,53	9,02	11,04
Химическая промышленность	9,95	10,11	10,42
Нефтепереработка	3,73	4,67	4,82
Крупные инвест. проекты	0,93	0,93	0,93
Мелкие инвест. проекты	–0,47	0,47	–0,47
Прочие сферы	14,62	14,62	14,62
Использование складских проектов	10,26	1,56	2,18

Необычность поведения комплексов платины можно продемонстрировать на ряде соединений платины (IV), которые были получены и исследованы еще в XIX в. Так, соединение состава $PtCl_{42}NH_3$ в растворе практически не распадается на ионы: его водные растворы не проводят ток, а с нитратом серебра эти растворы не дают осадка. Соединение $PtCl_{44}NH_3$ дает растворы с высокой электропроводностью, которая указывает, что в воде оно распадается на три иона; соответственно, нитрат серебра осаждает из таких растворов только два атома хлора из четырех. В соединении $PtCl_{46}NH_3$ все четыре атома

хлора осаждаются из водных растворов нитратом серебра; электропроводность растворов показывает, что соль распадается на пять ионов. Наконец, в комплексном хлориде состава $PtCl_{42}KCl$, как и в первом соединении, нитрат серебра вовсе не осаждает хлор, однако растворы этого вещества проводят ток, причем электропроводность указывает на образование трех ионов, а обменные реакции обнаруживают ионы калия.

Объясняются эти свойства разным строением комплексных соединений, в которых ионы хлора могут входить во внутреннюю или внешнюю сферу комплекса; при этом только ионы внешней сферы могут диссоциировать в водных растворах, например:

$$PtCl_2(NH_3)_4]Cl_2 \rightarrow [PtCl_2(NH_3)_2]_2 + 2Cl^- . \quad (2.6)$$

В своих соединениях платина проявляет почти все степени окисления от 0 до +8, как и положено элементу VIII группы. Но наиболее характерно для платины образование многочисленных комплексных соединений, которых известно много сотен. Многие из них носят имена изучавших их химиков (соли Косса, Магнуса, Пейроне, Цейзе, Чугаева и т.д.). Большой вклад в изучение таких соединений внес русский химик Л.А. Чугаев (1873-1922 гг.) первый директор созданного в 1918 г. института по изучению платины.

Однако, когда речь идет о платине и ее аналогах, почти так же, как и валентность, важна другая характеристика - координационное число. Оно означает, сколько атомов (или групп атомов), лигандов расположено вокруг центрального атома в молекуле комплексного соединения. Наиболее характерная степень окисления платины в ее комплексных соединениях +2 и +4; координационное число в этих случаях равно соответственно четырем или шести. Комплексы двухвалентной платины имеют плоскостное строение, а четырехвалентной – октаэдрическое.

2.2 Палладий

Палладий (Pd, лат. Palladium) открыт английским химиком Вильямом Волластоном (WilliamHydeWollaston) в 1803 году. Волла-

стон выделил его из платиновой руды, привезённой из Южной Америки [1, 18,]. Для выделения элемента Волластон растворил руду в царской водке (aquaregia), нейтрализовал кислоту раствором NaOH, затем осадил платину из раствора действием хлорида аммонияNH_4Cl (в осадок выпал хлорплатинат аммония). Потом к раствору был добавлен цианид ртути, при этом образовался цианид палладия. Чистый палладий был выделен из цианида нагреванием.

Главным образом, палладий получают при переработке сульфидных руд никеля и меди [34], рис. 2.6.

Палладий – элемент побочной подгруппы восьмой группы пятого периода Периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева, атомный номер 46. Обозначается символом Pd (лат. Palladium). Простое вещество палладий - пластичный переходный металл серебристо-белого цвета. Благородный металл платиновой группы.

Известны крупные месторождения палладия на Урале, Аляске, а также в Австралии, Колумбии, Трансваале (Африка), Канаде. Палладий, главным образом получают при переработке сульфидных руд никеля, серебра и меди.

В 2012 году, по оценке ***«Джонсон Маттей и К°»***, произошло снижение общемирового предложения палладия на 11 %, до 204,4 т –

самого низкого уровня с 2003 года. Отмечалось снижение объемов первично аффинированного палладия, а также значительное сокращение поставок из российских госзапасов по сравнению с уровнем последних лет.

Также было отмечено дальнейшее увеличение поставок из Зимбабве при сохранении объемов предложения из Северной Америки и других регионов на неизменном уровне.

В 2012 году было отмечено сокращение объемов утилизации палладия на 4,4 %, до 70,9 т. Это связано с намерениями сборщиков лома придержать лом автокатализаторов до повышения цен. В связи с увеличением числа транспортных средств, поступающих на переработку, и повышением среднего уровня вложений палладия в долгосрочной перспективе ожидается рост объемов металла, утилизируемого из отработанных автокатализаторов, табл. 2.4.

Таблица 2.4 – Производство и потребление палладия в мире, тонн *)

Направленность потребления	Год				
	2008	**2009**	**2010**	**2011**	**2012**
Всего добыча	227,5	220,9	228,8	228,8	203,5
Вторичное производство	50,2	44,5	57,5	74,2	70,9
Всего производство	277,7	265,3	286,3	303,0	274,4
Автомобили	138,9	126,0	173,6	191,4	205,7
Химическая промышленность	10,9	10,1	11,5	13,7	16,5
Медицинская промышленность	19,4	19,8	18,5	16,8	16,5
Электротехника	42,6	42,6	43,9	42,8	37,3
Ювелиры	30,6	24,1	18,5	15,7	13,8
Инвестиции	13,1	19,4	34,1	–17,6	14,6
Прочее	2,3	2,2	2,7	3,3	3,3
Всего потребление	257,8	244,2	302,8	266,2	307,7
Баланс рынка	19,9	21,2	–16,5	36,8	–33,3

*) данные «Джонсон Маттей и К°» (Platinum Today)

Поставки палладия в мире в 2007 году составили 267 тонн (в т.ч. из России - 141 тонна, ЮАР - 86 тонн, США и Канады - 31 тонна, прочие страны - 9 тонн). Потребление палладия в 2007 году состави-

ло в автомобильной промышленности 107 тонн, на производство электронной техники - 40 тонн, в химической промышленности - 12 тонн. Палладий пластичен, микродобавки никеля, кобальта, родия или рутения улучшают механические свойства Pd, повышают твёрдость. Палладий не реагирует с водой, разбавленной кислотами, щелочами, гидратом аммиака. Реагирует с концентрированными серной и азотной кислотами, «царской водкой», галогенами, серой. Окисляется при сплавлении с гидросульфатом калия:

$$Pd + 2HCl_{(k)} + 2Cl_2 = H_2[PdCl_6]; \quad (2.7)$$

$$Pd + 2KCl + Cl_2 = K_2[PdCl_4]; \quad (2.8)$$

$$Pd + 4HNO_{3(k)} = Pd(NO_3)_{2(осадок)} + 2NO_2 + 2H_2O. \quad (2.9)$$

Водород очень хорошо диффундирует через палладий, поэтому палладий применяют для глубокой очистки водорода. Также, палладий способен исключительно эффективно обратимо аккумулировать водород. Для экономии дорогостоящего палладия при производстве мембран для очистки водорода и разделении изотопов водорода, разработаны сплавы его с другими металлами (наиболее эффективен и экономичен сплав палладия с иттрием). Хлорид палладия применяется в качестве активирующего вещества при гальванической металлизации диэлектриков – в частности, осаждении меди на поверхность слоистых пластиков при производстве печатных плат в электронике. Палладий и его сплавы используются в электронике – для покрытий, устойчивых к действию сульфидов (преимущество перед серебром). В частности, палладий постоянно расходуется для производства реохордов прецизионных сопротивлений высокой точности (военная и космическая техника), в том числе в виде сплава с вольфрамом (например, ПдВ-20М). А также палладий входит в состав керамических конденсаторов, с высокими показателями температурной стабильности ёмкости.

По химической стойкости он значительно отличается от платины: при нагревании на воздухе он окисляется, давая цвета побежалости оксидов на поверхности.

Палладий в виде черни или губки применяется преимущественно как катализатор во многих химических производствах, в частности в процессах гидрогенизации. В этом состоянии палладий обладает по отношению к водороду огромными адсорбционными способностями (до 3000 объемов). При нагревании поглощенный водород снова выделяется. Палладий может быть получен в виде устойчивых коллоидных суспензий. Из Pd изготовляют ювелирные изделия. Раствор $H_2[PdCl_4]$ - чувствительный реактив на оксид углерода. Полоска бумаги, пропитанная им, чернеет уже при содержании 0,02 мг/л CO в воздухе вследствие выделения Pd в виде черни по реакции:

$$H_2[PdCl_4] + H_2O + CO = 4HCl + CO_2 + Pd. \quad (2.10)$$

При нагревании палладия в атмосфере кислорода образуется смесь PdO и Pd_2O, т.к. PdO распадается по уравнению:

$$4PdO \rightarrow \text{нагрев} \rightarrow 2Pd_2O + O_2. \quad (2.11)$$

PdO - продукт голубоватого цвета не растворим в кислотах, но слабо растворим (при нагревании) в царской водке.

Галоидные соединения палладия принадлежат к двум рядам (как и у платины): PdX_2 и PdX_4, однако соединения PdX_4 непрочны и легко переходят в PdX_2.

Пик цен на палладий пришелся на 2000 год, когда резко увеличилось потребление данного металла в производстве автокатализаторов в результате введения ограничений на выхлопы в Европейском союзе. Цена палладий подскочила с уровня 250…300 долл./тр. унцию в 1998...1999 годах до 700 долл./тр. унцию в 2000 году.

В последующие годы в результате замещения палладия в автокатализаторах платиной, цены на палладий резко упали и уже в период с 2003 по 2005 год составляли не более 240 долл./тр. унц. Несколько дороже палладий стоил в следующие четыре года – порядка 300 долл./тр. унц.

Новый рост цен на палладий начался в 2010 году. Тут сказался как общий экономический рост в мире после кризиса 2008-2009 годов, а, следовательно, и повышение потребления металла во многих отраслях, так и возращение палладия как основного металла в автока-

тализаторах, ввиду значительного рост цен на платину. Дело в том, что в автокатализаторах платина и палладий замещают друг друга, поэтому автопроизводители ориентируются на более дешевый металл. Вместе с тем, сказывается это на ценах не сразу, так как производителям автомобилей необходимо время - обычно два-три года, чтобы отреагировать на изменение на рынке.

В 2012 году цена на палладий оставалась на относительно низком уровне (по сравнению с уровнем 2011 года), даже в последнем квартале, когда возникли опасения по поводу возможных перебоев поставок из Южной Африки. Несмотря на распространенное мнение о возможности возникновения дефицита на рынке, из-за сокращения поставок из российских госзапасов и устойчивого спроса в секторе автокатализаторов, поддерживавшее позитивный настрой инвесторов, устойчивого роста цены, как в предыдущие годы, не происходило. Значительные запасы металла, скопившиеся в инвестиционном и ювелирном секторах, вероятно, смягчали опасения по поводу возникновения реального дефицита на рынке палладия, рис. 2.7.

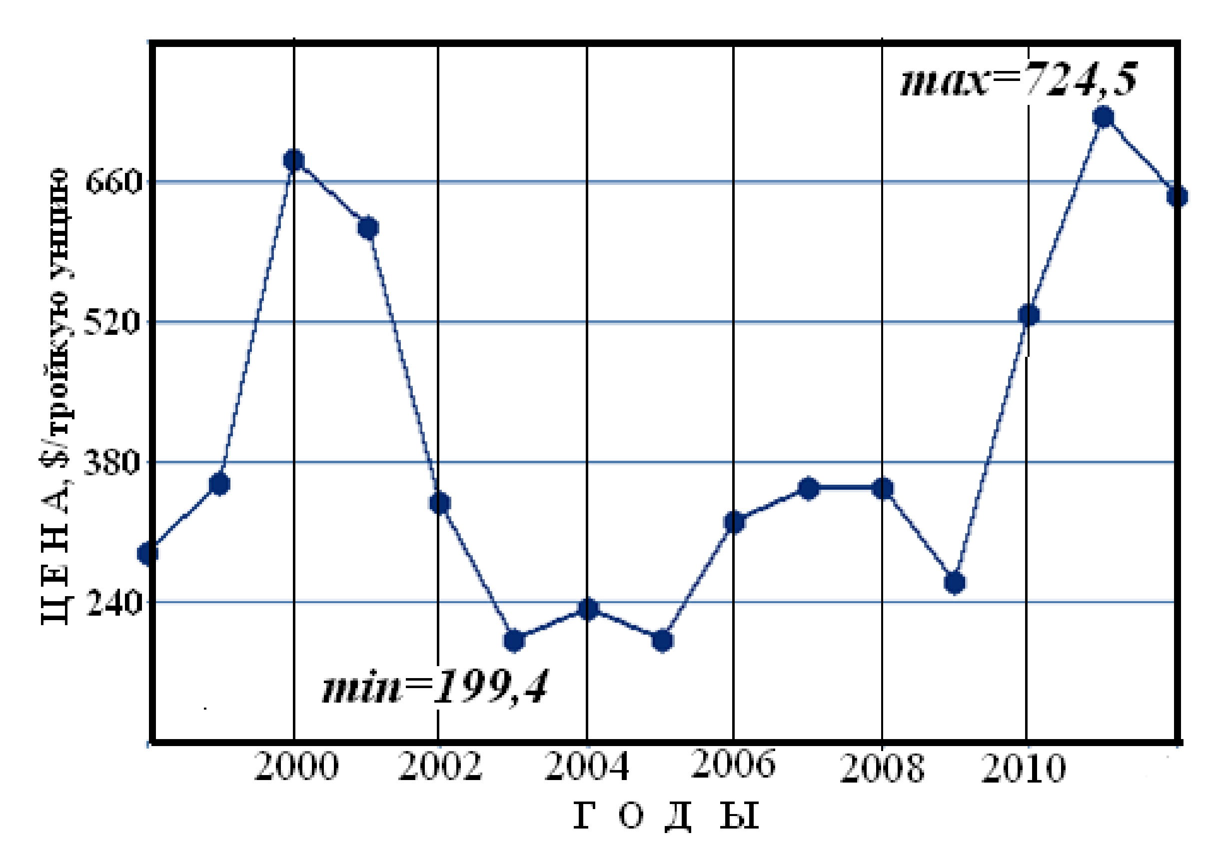


Рисунок 2.7 – Цены на палладий, долл./тр. унц.
(Источник - http://www.cmmarket.ru/)

2.3 Иридий

Иридий (Ir, лат. *Iridium*) – химический элемент с атомным номером 77 в Периодической системе Д.И. Менделеева. Иридий - очень твёрдый, тугоплавкий, серебристо-белый переходный металл платиновой группы, обладающий высокой плотностью и сравнимый по этому параметру только с осмием рис. 2.8. Имеет высокую коррозионную стойкость даже при температуре 2000 °C. Иридий был открыт Теннатом в 1802 г. в составе осмистого иридия. Следует отметить, что минералы, содержащие наибольшие количества иридия, были открыты на Урале (Россия) и по местам их первого местонахождения носят соответствующие названия: сысерскит - от Сысертского завода, невьянскит – от г. Невьянска [1].

Как известно, самый легкий существующий в природе металл это литий. Относительно самого тяжелого, мнения расходятся. Иногда первенство приписывают осмию, иногда иридию. Основная проблема заключается в том, что на плотность этих металлов оказывает сильное влияние даже небольшие загрязнения более легких элементов (т.е. любые примеси), а получить осмий и иридий в виде металлов высокой чистоты – весьма сложная задача. Но с другой стороны, что-

бы узнать плотность вещества, совсем не обязательно иметь на руках его компактный кусок. Можно взять порошок и методом рентгенофазового анализа определить его структуру (т.е. найти расстояние между атомами вещества в кристалле). Затем из этих данных и молекулярной массы металла можно определить теоретическую плотность вещества [19].

Вычисленные, таким образом, плотность осмия (22,59±0,02 г/см^3) и иридия (22,57±0,01 г/см^3) можно принять равными.

Содержание иридия в земной коре ничтожно мало (10^{-6} масс. %). Он встречается гораздо реже золота и платины. Встречается вместе с родием, рением и рутением. Относится к наименее распространённым элементам. Иридий относительно часто встречается в метеоритах. Не исключено, что реальное содержание металла на планете гораздо выше: его высокая плотность и высокое сродство к железу (сидерофильность) могли привести к смещению иридия вглубь Земли, в ядро планеты, в процессе её формирования из протопланетного диска. Небольшое количество иридия было обнаружено в фотосфере Солнца. Иридий содержится в таких минералах, как невьянскит, сысертскит и ауросмирид.

Основной источник получения иридия - анодные шламы медно-никелевого производства. Из концентрата металлов платиновой группы отделяют золото, палладий, платину и др. Остаток, содержащий рутений, осмий и иридий, сплавляют с KNO_3 и KOH, сплав выщелачивают водой, раствор окисляют O_2, отгоняют OsO_4 и RuO_4, а осадок, содержащий иридий, сплавляют с Na_2O_2 и NaOH, сплав обрабатывают царской водкой и раствором NH_4Cl, осаждая иридий в виде комплексного соединения $(NH_4)_2[IrCl_6]$, который затем прокаливают, получая металл – иридий [34, 35].

Перспективен метод извлечения иридия из растворов экстракцией гексахлороиридатов высшими алифатическими аминами. Для отделения иридия от неблагородных металлов перспективно использование ионного обмена. Для извлечения иридия из минералов группы осмистого иридия минералы сплавляют с оксидом бария, обрабатывают соляной кислотой и царской водкой, отгоняют OsO_4 и осаждают иридий в виде $(NH_4)_2[IrCl_6]$.

Мировое производство иридия в 2009 году снизилось ввиду падения его выпуска в ЮАР. Производство иридия в 2009 году снизилось на 13 % – до 2,8 тонн. При этом также наблюдалось сокращение спроса на этот металл, вследствие спада в электронной и автомобильной отраслях.

Среди крупнейших компаний, мировых продуцентов иридия можно назвать Британскую компанию LONMIN, с долей 35 % в общемировых объемах производства. В 2009 году LONMIN увеличила производство на 10 %. Другие компании уменьшили производство на 21 %. Мировое производство иридия в 2010 году увеличилось более чем в четыре раза – до 10,5 тонн.

Согласно оценкам ***«Джонсон Маттей и К°»,*** в 2012 году первичное производство иридия снизилось в результате перебоев в добывающей платиновой промышленности Южной Африки. Даже в этих условиях из-за падения спроса на рынке сохранились адекватные объемы предложения из первичного производства.

Иридий активно используется в электронике, электротехнике, химической и электрохимической промышленности, космической отрасли и некоторых других областях. Сплавы с W и Th - материалы термоэлектрических генераторов, сплавы с Hf - материалы для топливных баков в космических аппаратах, сплавы с Rh, Re, W - материалы для термопар, эксплуатируемых выше 2000 °C, сплавы с La и Ce - материалы термоэмиссионных катодов.

Иридий, наряду с медью и платиной, применяется в свечах зажигания двигателей внутреннего сгорания (ДВС) в качестве материала для изготовления электродов, делая такие свечи наиболее долговечными (100…160 тыс. км пробега автомобиля) и снижая требования к напряжению искрообразования. Изначально использовался в авиации и гоночных автомобилях, затем, по мере снижения стоимости продукции, стал употребляться и на массовых автомобилях. В настоящее время такие свечи доступны для большинства двигателей, однако являются наиболее дорогими.

Иридий используется также для изготовления перьев для ручек. Небольшой шарик из иридия можно встретить на кончиках перьев и чернильных стержней, особенно хорошо его видно на золотых перь-

ях, где он отличается по цвету от самого пера. Иридий в палеонтологии и геологии является индикатором слоя, который сформировался сразу после падения метеоритов.

Иридий-192 является радионуклидом с периодом полураспада 74 суток, широко применяемым в дефектоскопии, особенно в условиях, когда генерирующие источники не могут быть использованы (взрывоопасные среды, отсутствие питающего напряжения нужной мощности).

В 2009 году благодаря завершению строительства новых предприятий по производству уксусной кислоты и заводов хлор-щелочного сектора, на которых используется новая иридий-рутениевая мембранная технология, спрос на иридий со стороны химической и электрохимической отраслей остался практически стабильным и составит, соответственно, 0,7 и 1,0 т.

Закупки иридия электронной промышленностью в 2009 году упали на 75 % – до 0,2 т ввиду сокращения спроса на иридиевые тигли, применяемые в производстве высокочистых монокристаллов оксидов металлов. Кроме того, в 2009 году произошло значительное снижение спроса на иридий со стороны производства автомобильных свечей зажигания, поскольку иридийсодержащие свечи используются, в первую очередь, в новых автомобилях.

Спрос на иридий в 2011 году по сравнению с 2010 годом несколько сократился, однако сохранялся на высоком уровне благодаря закупкам металла для производства тиглей в начале прошлого года. В 2011 году спрос в секторе электроники сократился на 3,2 % – до 6,1т, однако объемы закупок для этого сектора оставались выше, чем в прошлые годы, и на него приходилось более половины иридиевого рынка. Производство иридиевых тиглей вновь было крупнейшей областью использования иридия, высокий объем заказов поступал из Японии для выпуска светодиодов.

В 2012 году, согласно оценкам ***«Джонсон Маттей и К°»***, произошло падение спроса на иридий со стороны сектора электроники, который в последние два года был чрезвычайно высок. Основным рынком иридия осталось производство тиглей, необходимых для

производства сапфировых кристаллических пластин для светоизлучающих диодов (LED).

Спрос на телевизоры с LED-подсветкой привел к наращиванию мощностей по выращиванию кристаллов поставщиками субстратов для производства LED, в 2012 году этот процесс приостановился по достижению достаточного объема производственных мощностей. Небольшой спрос существовал и в других областях использования тиглей, включая производство акустических фильтров для мобильных телефонов и деталей для медицинских сканеров.

В 2012 году произошел дальнейший рост использования иридия в производстве органических светоизлучающих диодов (OLED) в связи с введением в оборот OLED технологий в смартфонах, планшетах и некоторых высокотехнологичных телевизорах, табл. 2.5.

В период 2005-2008 г.г. цены на иридий неуклонно росли на фоне увеличения спроса на металл в электронике и некоторых других областях промышленности. Стоимость иридия на мировом рынке за указанный период выросла примерно втрое со 150 долл./тр. унцию до 450 долл./тр. унцию.

Таблица 2.5 – Структура потребление иридия в мире, тонн*)

Направления потребления	Год				
	2008	**2009**	**2010**	**2011**	**2012**
Химическая промышленность	0,7	0,3	0,6	0,6	0,6
Электроника	0,5	0,2	6,3	6,1	1,3
Электрохимическая промышленность	0,8	1,0	2,5	2,4	2,2
Прочее	1,2	1,0	1,1	1,2	1,4
Всего	3,2	2,5	10,5	10,3	5,5

*) данные Johnson Matthey (Platinum Today)

В середине января 2009 года в условиях низкого промышленного спроса на иридий его цена компании снизилась с показателя начала того же года с 435 долл./тр. унцию до 425 долл./тр. унцию и оставалась на таком уровне до конца года. В 2010 году на фоне восстановления мирового спроса на иридий в связи с ожидаемым улучше-

нием ситуации в глобальной экономике, цена на металл выросла примерно до 650 долл./тр. унцию.

Цена на иридий отражала сбалансированность спроса и предложения и достигла 1075 долл./тр. унцию в феврале 2011 года. Этот уровень сохранялся до сентября 2011 года, когда дополнительные закупки электротехнического и электрохимического секторов привели к росту цен до нового рекорда в 1085 долл./тр.унцию. Промышленные закупки иридия вновь превысили первичную добычу, и для балансирования рынка металл поставлялся из складских запасов.

В период с января по июль 2011 года рынок иридия был стабилен, и цена сохранялась на отметке 1085 долл./тр.унцию с сентября 2011 года. Затем этот сегмент рынка все-таки поддался влиянию роста количества предложений о продаже при недостаточной покупательной активности и в июле цены немного снизились - до 1070 долл./тр. унцию. В августе 2011 года цена на иридий упала еще на 20 долл./тр. унцию под влиянием продаж металла и низкого покупательского спроса и на конец сентября она составляла 1050 долл./тр. унц.

Цена на иридий на мировом рынке в мае-июне 2012 г. составляла около 1085 долл./тр. унцию (35 долларов США за 1 грамм) и осталась примерно на том же уровне до конца 2012 года, рис. 2.9.

В 2013 году, согласно прогнозу JM, закупки иридия сохранились на практически неизменном уровне, т.к. увеличение спроса на металл для промышленных катализаторов нивелируется сокращением закупок иридиевых тиглей и в электрохимическом секторе.

Соляная, азотная и серная кислоты на иридий не действуют, царская водка на сплавленный монолитный металл не действует, но мелкий порошок слабо растворяется в царской водке. Название (древнегреческое Iris - радуга) получил благодаря разнообразной окраске своих солей. Содержание в земной коре $1\cdot10^{-7}$ %, главным образом, как спутник платины, можно встретить куски массой до 300 г.

Фтор, хлор и кислород действуют на иридий при температуре красного каления. В виде черни иридий легко адсорбирует газы и обладает свойствами активного катализатора в химических реакциях.

Химические соединения иридия принадлежат к типам IrX_6, IrX_5, IrX_4, IrX_3, IrX_2, IrX. Типы IrX_3 и IrX_4 являются наиболее прочными. Оксиды иридия известны двух типов: IrO_2 – отвечающий четырехвалентному иридию и Ir_2O_3 – трехвалентному.

Соединение двухвалентного иридия $IrCl_2$ – блестящие тёмно-зелёные кристаллы. Плохо растворяется в кислотах и щёлочах. При нагревании до 773 °С разлагается на IrCl и хлор, а выше 798 °С - на составные элементы. Получают нагреванием металлического иридия или $IrCl_3$ в токе хлора при 763 °С.

Соединение трёхвалентного иридия Ir_2O_3 – твёрдое тёмно-синее вещество. Слабо растворимо в воде и этаноле. Растворяется в серной кислоте. Получают при лёгком прокаливании сульфида иридия (III). $IrCl_3$ – летучее соединение оливково-зелёного цвета. Плотность – 5300 кг/м³. Слабо растворимо в воде, щелочах и кислотах. При 765 °С разлагается на $IrCl_2$ и хлор, при 773 °С на IrCl и хлор, а выше 798 °С - на составные элементы. Получают действием хлора на нагретый до 600 °С иридий.

Соединение $IrBr_3$ – оливково-зелёные кристаллы. Растворяются в воде, слабо растворимо в спирте. Дегидратируется при нагревании до 105…120 °С. При сильном нагревании разлагается на элементы. Получают взаимодействием IrO_2 с бромоводородной кислотой.

Соединение Ir_2S_3 – твёрдое коричневое вещество. Разлагается на элементы при нагревании выше 1050 °С. Мало растворимо в воде. Растворяется в азотной кислоте и растворе сульфида калия. Получают действием сероводорода на хлорид иридия (III) или нагреванием порошкообразного металлического иридия с серой при температуре не выше 1050 °С в вакууме.

Соединение IrS – блестящее тёмно-синее твёрдое вещество. Мало растворимо в воде и кислотах. Растворяется в сульфиде калия. Получают нагреванием металлического иридия в парах серы.

Соединение четырёхвалентного иридия IrO_2 – чёрные тетрагональные кристаллы с решёткой типа ***рутила***. Плотность – 3150 кг/м³. Мало растворим в воде, этаноле и кислотах. Восстанавливается до металла водородом. Термически диссоциирует на элементы при нагревании. Получают нагреванием порошкообразного иридия на воздухе или в кислороде при 700 °С, нагреванием $IrO_2{\cdot}nH_2O$.

Соединение IrF_4 – жёлтая маслянистая жидкость, разлагающаяся на воздухе и гидролизующаяся водой. Температура плавления 106 °С. Получают нагреванием IrF_6 с порошком иридия при 150 °С.

Соединение $IrCl_4$ – гигроскопичное коричневое твёрдое вещество. Растворяется в холодной воде и разлагается тёплой (водой). Получают нагреванием (600…700 °С) металлического иридия с хлором при повышенном давлении.

Соединение $IrBr_4$ – расплывающееся на воздухе синее вещество. Растворяется в этаноле; в воде (с разложением) диссоциирует при нагревании на элементы. Получают взаимодействием IrO_2 с бромоводородной кислотой при низкой температуре.

Соединение IrS_2 – твёрдое коричневое вещество, слабо растворимо в воде. Получают пропусканием сероводорода через растворы солей иридия (IV) или нагреванием порошкообразного металлического иридия с серой без доступа воздуха в вакууме.

Соединение шестивалентного иридиия IrF_6 – жёлтые тетрагональные кристаллы, $t_{пл}$=44 °С, $t_{кип}$=53 °С, плотность – 6000 кг/м³. Под действием металлического иридия превращается в IrF_4, восстанавливается водородом до металлического иридия. Получают нагреванием

иридия в атмосфере фтора в трубке из флюорита. Очень сильный окислитель, способный окислить даже воду или NO

$$2IrF_6 + 10H_2O = 2Ir(OH)_4 + 12HF + O_2, \tag{2.12}$$

$$NO + IrF_6 = NO + [IrF6]]^-. \tag{2.13}$$

IrS_3 – серый, малорастворимый в воде порошок. Получают нагреванием порошкообразного металлического иридия с избытком серы в вакууме. Строго говоря, не является соединением шестивалетного иридия, так как содержит связь S-S.

$Ir(OH)_4(IrO_2{\cdot}2H_2O)$ образуется при нейтрализации растворов хлороиридатов (IV) в присутствии окислителей. Осадок $Ir_2O_3{\cdot}nH_2O$ выпадает при нейтрализации щёлочью хлороиридатов (III) и легко окисляется на воздухе до IrO_2, который практически нерастворим в воде.

Основной областью применения металлического иридия является его использование в качестве контейнерного материала (до температур 2100 °С) для выращивания оксидных монокристаллов.

Иридий применяют в виде сплава Pt с 10 % Ir для термопар и термосопротивлений. Диапазон измеряемых температур колеблется от сотен до 2000 °С и термоэлектроды обладают очень высокой стабильностью. Из такого сплава изготовляют тигли, в которых выращивают кристаллы для лазеров, контакты для особо ответственных узлов в технике слабых токов. Из сплава Ir с Os делают опоры для стрелок компасов и других приборов. Ядерный изомер иридий-192m[2] (период полураспада 241 год) применяют в качестве источника (аккумуляторы) энергии. Иридий используется также для изготовления перьев для ручек. Небольшой шарик из иридия можно встретить на кончиках перьев, особенно хорошо его видно на золотых перьях, где он отличается по цвету от самого пера. Сплавы с W и Th - материалы термоэлектрических генераторов, с Hf - материал для топливных баков в космических аппаратах, с Rh, Re, W - материалы для термопар, эксплуатируемых выше 2000 °С, с La и Ce - материалы для катодов радиоламп с усиленной термоэмиссией.

Металлический иридий не играет никакой биологической роли, нетоксичен. В тоже время некоторые соединения иридия, например IrF_6, очень ядовиты.

2.4 Родий

Родий (Rh, лат. *Rhodiom*) - элемент побочной подгруппы восьмой группы пятого периода Периодической Системы элементов Д.И. Менделеева, атомный номер 45. Простое вещество родий - твёрдый переходный металл серебристо-белого цвета. Благородный металл платиновой группы.открыт английским химиком Вильямом Волластоном (WilliamHydeWollaston) в 1803 году. Это серебристо-белый ковкий металл. По химической стойкости в большинстве коррозионных сред превосходит платину, рис. 210.

Родий очень редкий и рассеянный элемент. В природе встречается только изотоп ^{103}Rh. Среднее содержание родия в земной коре $1{\cdot}10^{-7}$ % по массе, в каменных метеоритах $4{,}8{\cdot}10^{-5}$ %. Содержание родия повышено в ультраосновных изверженных породах. Собственных минералов не имеет. Содержится в некоторых золотых песках Южной Америки. Содержится в никелевых и платиновых рудах в виде простого соединения. До 43 % родия приходится на мексиканские золотые месторождения. Также содержится в изоморфной примеси минералов группы осмистого иридия (до 3,3 %), в медноникелевых

рудах. Редкая разновидность осмистого иридия - родиевый невьянскит - самый богатый родием минерал (до 11,3 %).

Месторождения родия находятся на территории ЮАР, Канады, Мексике, Колумбии, России. Добывают родий по большей части в Африке, России, Канаде, Мексике и Колумбии [36, 38].

В 2012 году, по оценкам **«Джонсон Маттей и К°»**, произошло падения поставок из Южной Африки, как и по другим МПГ, на 10,1 % – 17,9 тонн. Снижение добычи в России было в целом нивелировано незначительным ростом в других регионах. Мировое предложение упало на 5,9 % – 22,4 тонн. Вместе с тем, в 2012 году было отмечено падение объемов производства родия, утилизированного из отработанных автокатализаторов, на 5,8 % – 8,1 тонн в связи со снижением объемов их переработки, т.к. сборщики не реализовали запасы лома из-за низких цен на МПГ.

В связи с очень высокими ценами на чистый родий и при значительном спросе и малом объёме добываемого родия, встает актуальная задача для решения острого дефицита родия, выделение его стабильного изотопа из осколков деления ядерного топлива (урана, плутония, тория), где он накапливается в значительных количествах (до 130…180 граммов на тонну осколков), и учитывая развитую атомную энергетику в крупнейших индустриальных странах, объём добычи реакторного родия в несколько раз превысит его добычу из руд. Кроме того, необходимы исследования также и по вопросу режимов работы реакторов, при которых количество родия в процентном отношении к массе осколков будет выше, и таким образом атомная промышленность может стать основным поставщиком родия на мировой рынок.

Главное применение родия - катализаторы. Родий применяется в катализаторах (до 81 % всего производства), в том числе в каталитических фильтрах-нейтрализаторах выхлопных газов автомобилей. Сплав родия с платиной - очень эффективный катализатор для производства азотной кислоты окислением аммиака воздухом, и до сих пор его применению нет альтернативы.

Родий также применяется как конструкционный материал при производстве стекла (сплав платина-родий – фильеры для стеклони-

тей, для жидкокристаллических экранов). В связи с ростом производства жидкокристаллических устройств потребление родия быстро растёт (в 2012 году в производстве стекла было использовано 1,0 тонна родия, в 2011 году – 2,4 тонны).

Металлический родий используется также для производства зеркал, подвергающихся сильному нагреву (калению) для мощных лазерных систем (например, фтороводородных лазеров), а также для производства дифракционных решёток к приборам для анализа вещества (спектрометры).

Тигли из платинородиевых сплавов используются в лабораторных исследованиях и для выращивания некоторых драгоценных камней и электрооптических кристаллов. Термопары из сплава родий с иридием (например, ИР 40/60) очень эффективны и долговечны для измерения высоких (до 2200 °С) температур.

Родий – хороший материал для контактных пар. Благодаря высокой стойкости к электроэрозии родий и его сплавы применяются в качестве материала для контактов (герконы, разъёмы, скользящие контакты). Металл также применяется в ювелирной промышленности. Используются гальванические электролиты родирования (преимущественно сульфатные, сульфаматные и фосфатные) для получения износостойких и коррозионно-устойчивых покрытий. Холодный белый блеск родия хорошо сочетается с бриллиантами, фианитами и др. вставками. Так же родий добавляют в качестве легирующей, укрепляющей добавки в платину и палладий. Нанесение на ювелирное изделие родиевого покрытия уменьшает износ и увеличивает твёрдость изделия, защищая от царапин, и придаёт яркий блеск. Также стоит отметить, что родиевые детекторы применяются в ядерных реакторах для измерения нейтронного потока. В 2012 году, по оценкам **«Джонсон Маттей и К°»**, произошло повышение брутто-спроса на родий на 6,7 % – 30,1 тонн в связи с ростом закупок для автокатализаторов и значительным увеличением инвестиционного спроса на физический металл. Спросу на родий в 2012 году способствовал рост общемирового производства автомобилей после слабого 2011 года, когда выпуск продукции японским автопромом – крупнейшим потребителем родия, был ограничен в связи с землетрясением и его по-

следствиями. За первые восемь месяцев 2012 года выпуск автомобилей в Японии по сравнению с аналогичным периодом прошлого года увеличился на 40 %, также существенное повышение производства наблюдалось на автомобильных заводах в Северной Америке и Китае, т.к. японские компании восполняли потерянные объемы производства. Это привело к росту спроса на родий в секторе контроля выхлопов автотранспортных средств на 9,5 % – 24,3 тонн и отчасти компенсировало долгосрочную тенденцию снижения вложений. В связи с планируемым ужесточением ограничений выбросов во многих странах и самыми низкими ценами на родий за последние годы некоторые автопроизводители начинают вновь рассматривать возможность увеличения вложений родия с целью использования его каталитической активности в конверсии окислов азота (NO_x) в менее вредные вещества, табл. 2.6.

Таблица 2.6 – Производство и потребление родия в мире, т*)

Направления потребления	Год				
	2008	**2009**	**2010**	**2011**	**2012**
Всего добыча	21,7	24,0	22,9	23,8	22,4
Вторичное производство	7,1	5,8	7,5	8,6	8,1
Всего производство	28,8	29,8	30,4	32,4	30,5
Автомобили	23,9	19,3	22,6	22,2	24,3
Химическая промышленность	2,1	1,7	2,1	2,2	2,5
Электротехника	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2
Стекольная промышленность	1,1	0,6	2,1	2,4	1,0
Прочее	0,8	0,6	0,7	1,2	2,1
Всего потребление	28,0	22,3	27,6	28,2	30,1
Баланс рынка	0,8	7,5	2,8	4,2	0,4

*) данные Johnson Matthey (Platinum Today)

Согласно оценкам **«Джонсон Маттей и К°»**, в 2012 году увеличился рост закупок родия химическим сектором в связи с вводом в эксплуатацию новых заводов по производству уксусной кислоты и оксо-спиртов, особенно в Китае, требующих загрузок новых катализаторов. В то же время было отмечено сокращение продаж стеколь-

ной промышленности до менее половины уровня 2011 года. Повышение спроса на родий для строительства в Китае в 2012 году новых производственных мощностей по выпуску стекловолокна и ЖКД-стекла было нивелировано снижением закупок в других регионах и возвращением обратно на рынок металла с закрывшихся производств.

В 2012 году были отмечены высокие темпы роста спроса в секторе инвестиций в физический металл, учтенный в категории «Прочие». Родиевый ETF, базирующийся на физическом металле, в первые девять месяцев этого года привлек существенные инвестиции и, согласно оценкам, эта тенденция продлилась до конца года. Росту спроса также способствовали продажи небольших инвестиционных родиевых слитков.

В феврале 2006 года цены на родий достигли рекордного значения 3500 долл. за тройскую унцию. В январе 2008 года цены на родий установили новый рекорд – 7000 долл. за тр. унцию. После пика в 10100 долл. за тр. унцию цена на родий упала до 900 долл. на конец ноября 2008 года в связи с кризисом в автомобилестроении. 19 ноября 2009 года цена металла поднялась до 2600 долларов за тр. унцию. Цена на родий в течение основной части 2012 года постепенно снижалась из-за представления об избыточном предложении на рынке. К началу сентября цена была на самом низком уровне за последние три года – 1100 долл. за тр. унцию. За счет закрытия коротких позиций в связи с обеспокоенностью ситуацией с предложением цена на родий кратковременно вернулась на уровень начала года в 1400 долл. за тр. унцию, рис. 2.11.

Объемы поставок родия в 2013 году, по прогнозам **«Джонсон Маттей и К°»**, зависет от показателей работы южноафриканских производителей. В 2013 году при практически неизменных объемах производства в остальных регионах ситуация на рынке родия определяется положением в добывающей промышленности Южной Африки. Ожидается восстановление объемов утилизации родия по мере увеличения количества старых автомобилей, передаваемых на переработку сборщиками лома. ***«Джонсон Маттей и К°»*** ожидает умеренного роста закупок родия, в основном для катализаторов автомобилей с бензиновыми двигателями. Вероятно, некоторое сокращение

закупок родия японским автопромом из-за снижения темпов роста производства автомобилей после исключительно высокого уровня 2012 года.

В 2013 году существует потенциал увеличения промышленных закупок родия из-за роста в отраслях циклического спроса. В случае продолжения запланированного наращивания мощностей по производству стекла для жидкокристаллических дисплеев и стекловолокна при замедлении темпов возврата на рынок старых платинородиевых изделий, спрос на родий в 2013 году увеличился. (*Источник - http://www.cmmarket.ru/*)

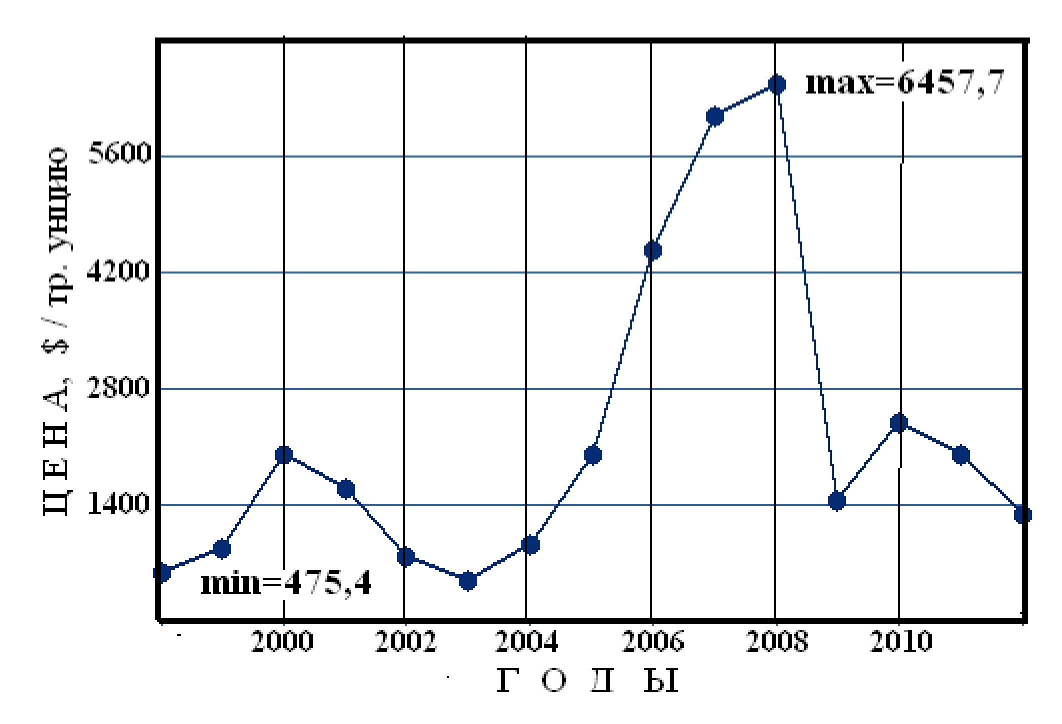


Рисунок 2.11 – Цены на родий в мире

Родий характеризуется высокой химической устойчивостью. С неметаллами он взаимодействует только при температуре красного каления. Мелко измельчённый родий медленно окисляется только при температуре выше 600 °С

$$4Rh + 3O_2 = 2Rh_2O_3. \qquad (2.14)$$

При нагревании родий медленно взаимодействует с концентрированной серной кислотой, раствором гипохлорита натрия и бромоводорода. При спекании реагирует с расплавами гидросульфата калия $KHSO_4$, пероксида натрия Na_2O_2 и пероксида бария BaO_2

$$2Rh + 6KHSO_4 = 2K_3Rh(SO_4)_3 + 3H_2\uparrow, \quad (2.15)$$

$$2Rh + 3BaO_2 = Rh_2O_3 + 3BaO. \quad (2.16)$$

В присутствии хлоридов щелочных металлов, когда есть возможность образовывать комплексы $[RhX_3]_3^-$, родий взаимодействует с хлором, например

$$2Rh + 6NaCl + 3Cl_2 = 2Na_3[RhCl_6]. \quad (2.17)$$

При действии на водные растворы солей и комплексов родия (III) щелочами образуется осадок гидроксида родия $Rh(OH)_3$:

$$Na_3[RhCl_6] + 3NaOH = Rh(OH)_3\downarrow + 6NaCl. \quad (2.18)$$

Гидроксид и оксид родия (III) проявляют основные свойства и взаимодействуют с кислотами с образованием комплексов Rh (III)

$$Rh_2O_3 + 12HCl = 2H_3RhCl_6 + 3H_2O, \quad (2.19)$$

$$Rh(OH)_3 + 6HCl = H_3RhCl_6 + 3H_2O. \quad (2.20)$$

Высшую степень окисления $^+6$ родий проявляет в гексафториде RhF_6, который образуется при прямом сжигании родия во фторе. Соединение неустойчиво. В отсутствие паров воды гексафторид окисляет свободный хлор или оксид азота (II) NO

$$2RhF_6 + 3Cl_2 = 2RhF_3 + 6ClF. \quad (2.21)$$

В низших степенях окисления $^+1$ и $^+2$ родий образует комплексные соединения.

Родий применяется в катализаторах (до 81% всего производства), в том числе в каталитических фильтрах-нейтрализаторах выхлопных газов автомобилей. Сплав родия с платиной – очень эффективный катализатор для производства азотной кислоты окислением аммиака воздухом, и до сих пор его применению нет альтернативы.

Как конструкционный материал родий применяют при производстве стекла (сплав платина-родий – фильеры для стеклонитей, для жидкокристаллических экранов). В связи с ростом производства жидкокристаллических устройств потребление родия быстро растёт (в

2005 в производстве стекла было использовано 1,55 тонны родия, в 2003 – 1,81 тонны).

Металлический родий используется для производства зеркал, подвергающихся сильному нагреву (калению) для мощных лазерных систем (например, фтороводородных лазеров), а также для производства дифракционных решёток к приборам для анализа вещества (спектрометры). К данному классу изделий относятся СПУ (стеклоплавильные устройства) для производства стекловолокна и базальтового волокна – фильерные питатели (ФП). В зависимости от типоразмера СПА состоит от 100 до 1800 фильер, а для ФП количество фильер составляет от 30 до 4000. К изделиям предъявляется очень жесткие требования, так как эксплуатируются они в широком интервале температур 1250…1500 °С от одного месяца до нескольких лет. Для СПА используют сплав ПлРд10, ПлРд30 или ПлРд10ДУ (Дисперсно-Упрочненный)

Тигли из платинородиевых сплавов используются в лабораторных исследованиях и для выращивания некоторых драгоценных камней и электрооптических кристаллов.

Термопары платина-родий и др., применяют в качестве очень эффективного и долговечного измерения высоких (до 2200 °С) температур нашли широкое применение сплавы родия с иридием (например, ИР 40/60).

Благодаря высокой стойкости к электроэрозии родий и его сплавы применяются в качестве материала для контактов (герконы, разъёмы, реле).

Гальванические электролиты используются для родирования (преимущественно сульфатные, сульфаматные и фосфатные) с целью получения износостойких и коррозионноустойчивых покрытий.

Холодный белый блеск родия хорошо сочетается с бриллиантами, фианитами и др. вставками. Также родий добавляют в качестве легирующей, укрепляющей добавки в платину и палладий. Нанесение на ювелирное изделие родиевого покрытия уменьшает износ и увеличивает твёрдость изделия, защищая от царапин, и придаёт им яркий блеск.

Родиевые детекторы применяются в реакторах для измерения потока нейтроннов.

Тигли из платинородиевых сплавов используются в лабораторных исследованиях для выращивания некоторых драгоценных камней и электрооптических кристаллов.

Благодаря высокой стойкости к электроэрозии родий и его сплавы применяются в качестве материала для контактов (герконы, разъёмы, скользящие контакты).

Используются гальванические электролиты родирования (преимущественно сульфатные, сульфаматные и фосфатные) для получения износостойких и коррозионно-устойчивых покрытий.

Высокие цены на родий и малые объёмы добычи, стимулируют решения острого дефицита родия. Снижение дефицита родия возможно за счет выделения его стабильного изотопа из осколков деления ядерного топлива - урана, плутония, тория. Изотоп родия в реакторе накапливается в количествах до 130…180 граммов на тонну осколков. Если учитывать развитую атомную энергетику в крупнейших индустриальных странах, то объём добычи реакторного родия в несколько раз превысит его добычу из руды. Кроме того, необходимы исследования также и по вопросу режимов работы реакторов, при которых количество родия в процентном отношении к массе осколков будет выше и таким образом атомная промышленность может стать основным поставщиком родия на мировой рынок.

Металлический родий не играет биологической роли. Соединения родия довольно редко встречаются в повседневной жизни и их воздействие на человеческий организм до конца не изучено. Несмотря на это, они являются высокотоксичными и канцерогенными веществами. Соли родия способны сильно окрашивать человеческую кожу.

Благодаря своей способности отражать до 80 % лучей видимой части спектра, а также высокой стойкости против окисления родий является хорошим материалом для покрытия рефлекторов прожекторов и зеркал точных приборов. Но главная область его применения - сплавы с Pt, из которых изготовляют лабораторную и заводскую аппаратуру, проволоку для термоэлектрических пирометров.

2.5 Рутений

Рутений (Ru, лат. *Ruthenium*), серебристо-серый хрупкий благородный металл. В 1844 г. профессор химии Казанского университета Карл Карлович Клаусс получил из сырой платины 6 г неизвестного серебристо-белого металла, определил его атомную массу, основные физико-химические константы и отдельные свойства некоторых его соединений.

Назван рутений в честь России (латинское Ruthenia). Сообщение об этом открытии появилось л ишь в 1845 г., когда Берцелиус подтвердил результаты опыта Клаусса и признал рутений новым элементом.

Рутений – элемент побочной подгруппы восьмой группы пятого периода периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева, атомный номер 44. Простое вещество рутений – переходный металл серебристого цвета. Относится к платиновым металлам, рис 2.12.

Является единственным платиновым металлом, который обнаруживается в составе живых организмов (по некоторым данным - ещё и платина). Концентрируется в основном в мышечной ткани. Высший оксид рутения крайне ядовит и, будучи сильным окислителем, может вызвать возгорание пожароопасных веществ.

Мировые запасы рутения оцениваются примерно в 5000 тонн. Рутений получают как «отходы» при аффинировании платины и пла-

тиновых металлов. Значительным источником рутения для его добычи является выделение его из осколков деления ядерных материалов (плутоний, уран, торий), где его содержание в отработанных ТВЭЛах достигает 250 граммов на тонну «сгоревшего» ядерного топлива. Также разработана технология получения рутения из технеция-99 с помощью нейтронного облучения.

Глобальное производство рутения в 2009 году упало вследствие уменьшения выпуска этого металла, как и других платиноидов, в ЮАР. Тем не менее, мировые поставки рутения в 2009 году были адекватны спросу на него. Производство рутения в 2009 году снизилось на 18 % – до 17,9 тонн. Среди крупнейших компаний, мировых продуцентов рутения можно назвать также LONMIN, с долей в общемировых объемах производства 26 %. Отметим также, что в 2009 году LONMIN снизила производство на 1 % – до 4,7 тонн, в то время как другие продуценты рутения уменьшили производство на 22 %.

В 2012 году, по оценкам **«Джонсон Маттей и К°»**, произошло снижение первичного производства рутения в результате перебоев в добывающей платиновой промышленности Южной Африки. Даже в этих условиях из-за падения спроса на рынке отмечалось сохранение адекватных объемов предложения из первичного производства.

Рутений активно используется в различных сплавах и соединениях в химической и электрохимической промышленности, электронике, аэрокосмической промышленности и некоторых других областях

В сплаве с платиной используется для изготовления чрезвычайно износостойких электрических контактов. Катализатор для многих химических реакций. Очень важное место рутения как катализатора в системах очистки воды орбитальных станций. Уникальна также способность рутения к каталитическому связыванию атмосферного азота при комнатной температуре.

Рутений и его сплавы находят применение в качестве жаропрочных конструкционных материалов в аэрокосмической технике, и до 1500 °С по прочности превосходят лучшие сплавы молибдена и вольфрама (имея преимущество также в высокой стойкости к окислению). Небольшая добавка рутения (0,1 %) увеличивает коррозионную

стойкость титана. Оксид рутения изучался как материал для производства суперконденсаторов электроэнергии с удельной электрической ёмкостью свыше 700 Фарад/грамм. Спрос на рутений в мире в 2009 году снизился на 18 % – до 17,9 т, вследствие сокращения закупок металла электронной и химической отраслями в условиях спада в мировой экономике.

Рекордно высокого уровня спрос на рутений достигал в 2006 году ввиду накопления складских запасов металла продуцентами жестких дисков с целью его использования в производстве дисков, изготовляемых по новой PMR-технологии, доля которых на рынке продолжает расти. Хотя в I квартале 2009 года в электронной промышленности наблюдался значительный спад, во второй половине года наметилась тенденция к расширению продаж потребительских электронных товаров и ожидалось, что в 2009 году в целом закупки персональных компьютеров потребителями будут на уровне 2008 года. В результате этого должно было увеличиться число реализованных рутенийсодержащих жестких дисков, а вместе с тем и количество рутения, действительно потребленного в их производстве.

Однако закупки нового металла продуцентами жестких дисков в 2009 году ограничились 2,9 т, поскольку они располагали крупными складскими запасами рутения. Кроме того, по мере ввода в эксплуатацию дополнительных мощностей по извлечению металла из вторичного сырья продуценты жестких дисков и рассеивающих мишеней стали в состоянии удовлетворять значительную часть своих потребностей за счет использования вторичного металла, что способствовало падению спроса на рутений в данной сфере в 2009 году.

В 2009 году произошло также снижение закупок рутения продуцентами резисторов и других компонентов микросхем. Замедление темпов продаж электронного оборудования негативно сказалось на объемах его производства. Кроме того, миниатюризация резисторов способствовала дальнейшему уменьшению потребностей их продуцентов в рутении. В целом спрос на этот металл со стороны электронной отрасли в 2009 упал на 18 % – до 10,5 т. В химической промышленности спрос на рутений в 2009 году сократился на 35 % – до 2,8 т, а в электрохимической остался на том же уровне 2,9 т, посколь-

ку спрос в последней в некоторой степени поддерживался переходом от ртутной технологии в хлор-щелочном секторе к методике, использующей мембраны на базе иридия/рутения. Низкая загруженность мощностей на многих химических предприятиях позволила продлить срок действия применяемых в отрасли катализаторов и уменьшить закупки металла. Вместе с сокращением строительства новых заводов это привело к резкому снижению спроса на рутений со стороны химического сектора.

В 2011 году темпы роста спроса на рутений резко сократились по сравнению с предыдущим годом ввиду падения спроса в электронике, а объем потребления металла составил 31,0 тонн (прирост 5,4 %).

В первой половине 2011 года спрос на рутений был высоким, т.к. химический сектор осуществил значительные закупки металла для модернизации мощностей после завершения ряда пробегов. Спрос резко сократился во втором полугодии по мере возвращения закупок в химической промышленности к нормальным уровням. В целом за год объемы закупок были выше, чем в 2010 году. Закупки для жестких дисков, на которые приходится основная часть спроса в электронике, в первом полугодии были на обычном уровне. Меры по снижению складских запасов, проводимые производителями во втором полугодии, были подкреплены усилиями ряда компаний по повторному использованию рутениевых мишеней вместо их аффинажа. В четвертом квартале 2011 года на закупках негативно сказалось наводнение в Таиланде, которое привело к сокращению выпуска дисков. В целом спрос на рутений в электротехнике сократился на 20,9 % – до 16,7 тонн. В 2011 году наблюдался дополнительный рост спроса на рутений в электрохимическом секторе. Рутений, как и иридий, используется в технологии мембранных ячеек в хлорной промышленности, которая постепенно заменяет старую технологию на основе ртути и диафрагм по экологическим соображениям. При замедлении спроса для этой области на самом крупном рынке Китая, спрос, тем не менее, продолжал расти в других регионах мира. Дополнительные закупки рутения проводились для систем очистки бассейнов.

В 2012 году, согласно оценкам **«Джонсон Маттей и К°»**, произошло падение спроса на рутений со стороны химической промышленности с 5,4 до 3,1 т после исключительно высоких закупок 2011 года, когда заводы по производству аммиака в ряде стран закупили полные комплекты для загрузок новых рутениевых катализаторов. В этом году ожидается возвращение спроса химического сектора к обычным уровням.

В связи с падением продаж стационарных и портативных компьютеров, использующих жесткие диски, произошло падение на 30 % – до 11,7т закупок рутения сектором электроники. Спрос для других областей электроники, таких как чиповые резисторы, оставался устойчивым, табл. 2.7.

Спрос на рутений для электрохимической промышленности в целом оставался на прежнем уровне в 4,0 т. В течение последних трех лет хлорная промышленность Китая претерпела массивное развитие и модернизацию заводов, с переходом от ртутно-диафрагменных технологий к более энергоэффективным и экологически чистым мембранным ячейкам с рутений-иридиевым покрытием электродов. Произошло уменьшение закупок в этой области в связи с завершением наращивания производственных мощностей. Умеренного роста спроса на рутений был со стороны хлорно-щелочных заводов в Северной Америке, где наблюдался подъем в выпуске хлора для поливинилхлорида - продукта, используемого в строительном секторе.

Таблица 2.7 – Потребление рутения в мире, тонн*)

Направления потребления	Год				
	2008	**2009**	**2010**	**2011**	**2012**
Химическая промышленность	4,3	2,8	3,1	8,5	3,1
Электроника	12,8	10,5	21,1	16,7	11,7
Электрохимическая промышленность	3,0	3,0	3,9	4,0	4,0
Прочее	1,6	1,6	1,3	1,8	2,3
Всего	21,7	17,9	29,4	31,0	21,1

*) данные **«Джонсон Маттей и К°»** (Platinum Today)

В период 2005-2007 гг. цены на рутений на мировом рынке неуклонно росли по причине роста спроса на данный металл в электронике и некоторых других областях. Пик стоимость металла пришелся на 2007 год, когда цена рутения составила более 500 долл./тр. унц. Во второй половине 2008 года цены на рутений на фоне мирового экономического кризиса стали снижаться.

На начало 2009 года цены на рутений в условиях замедления закупок металла продуцентами жестких дисков находились на довольно низком уровне в 100 долл/тр. унц. Однако на фоне общего спада в экономике и слабого промышленного спроса на металл к концу сентября 2009 года рутений подешевел до 90 долл/тр. унц. Такая цена фиксировалась и в начале ноября, а в начале декабря она уже достигла 160 долл./тр. унц.

Ситуация с мировым спросом на рутений в 2010 году улучшилась, благодаря постепенному восстановлению электронной промышленности, хотя прогноз в отношении химического сектора менее позитивный.

Спрос на рутений в 2011 году удовлетворялся как из первичного производства, так и поставками металла из спекулятивных запасов. Покупатели электротехнического и химического секторов не были активны на рынке во втором полугодии 2011 года, что оказывало понижательное давление на цену, упавшую на 70 долл./унц до 110 долл./тр. унц в конце 2011 года. В предыдущие восемь месяцев с декабря 2010 года цены были стабильными в условиях баланса объемов продаж и спроса для промышленного потребления.

Цена на рутений росла в январе и феврале 2012 года, благодаря промышленным закупкам, увеличившись на 18 % до 130 долл./тр. унц. В марте и начале апреля на фоне преобладания активности продавцов на рынке цена снизилась до 115 долл./тр. унц и сохранялась на этом уровне до середины августа. Не будучи подверженной более значительным колебаниям, происходившим на остальном рынке драгоценных металлов, цена на рутений затем несколько понизилась до 110 долл./тр. унц и до конца сентября оставалась на этом уровне, рис. 2.13.

Согласно прогнозам JM, ожидается возобновление роста спроса на рутений после падения уровня закупок в предыдущие годы. В 2013 году вероятно сократятся закупки для химической промышленности из-за продаж обратно на рынок отработанных промышленных катализаторов, что нивелирует спрос для новых загрузок и дозагрузок катализаторов. Прогнозируется увеличение спроса в электротехническом секторе.

Технологическая цепочка получения рутения включает растворение платиновых концентратов в царской водке, сплавление осадка с кальцинированной содой, бурой, свинцовыми глетом и древесным углем, окислительное сплавление с серебром на пористом сосуде из огнеупорного материала (купелирование), последующую обработку азотной кислотой, сплавление осадка с бисульфатом натрия, растворение в воде, фильтрование осадка, сплавление его с гидроокисью калия и нитратом калия или перекисью натрия, повторное растворение в воде и, наконец, выделение рутения либо пропусканием через раствор хлора, отгонкой RuO_4, улавливанием иона родия смесью метилового спирта и соляной кислоты с последующим выпариванием, либо улавливанием иона родия в приемниках с соляной кислотой с последующим кипячением и обработкой хлоридом аммония. В первом случае образуется оксихлорид рутения $RuOCl_2$, во втором - гек-

сахлоррутенат $(NH_4)_3RuCl_6$. При прокаливании этих соединений в атмосфере водорода при 1273 К получают рутениевую губку. Химический состав промышленного аффинированного порошка рутения приводится по ГОСТу 12343-79. Содержание углерода в аффинированном порошке рутения составляет в среднем 0,025 %; дуговая плавка и зонная очистка снижают его до 0,012 и 0,005 %, соответственно.

Рутений – редкий и очень рассеянный элемент. Известен единственный минерал, который он образует в естественных условиях. Это лаурит RuS_2 – очень твердое тяжелое вещество черного цвета, встречающееся в природе крайне редко. В некоторых других природных соединениях рутений – всего лишь изоморфная примесь, количество которой, как правило, не превышает десятых долей процента. Небольшие примеси соединений рутения были обнаружены в медно-никелевых рудах канадского месторождения Седбери, а потом и на других рудниках.

Академик А.Е. Ферсман нашел следы рутения в изверженных кислых породах и многих минералах. Однако вопрос о рассеянии рутения при разрушении горных пород и его дальнейшей судьбе до сих пор до конца не изучен. Его решение осложняется тем, что рутений, с одной стороны, дает трудно растворимые оксиды, которые накапливаются в остатках горных пород, а с другой стороны, минеральные и поверхностные воды растворяют часть рутения, он переходит в раствор и рассеивается. Сильные адсорбенты и биохимические агенты могут вновь концентрировать рутений из растворов. Так, повышенные концентрации рутения обнаружены в минерале пиролюзите MnO_2. Способностью накапливать этот элемент обладают также некоторые виды растений, в частности он концентрируется в корнях бобовых.

Значительным источником рутения является выделение его из осколков деления ядерных материалов (плутоний, уран, торий). Его содержание в отработанных ТВЭЛах достигает 250 грамм на тонну «сгоревшего» ядерного топлива.

Рутений – первый элемент, который позволил связать азот воздуха в химическое соединение (комплексное соединение рутения),

подобно тому, как это делают некоторые бактерии. В 1962 г. удалось получить комплексное соединение рутения с молекулярным азотом. Состав этого комплекса: $[(NO)(NH_3)_4RuN_2$ или $Ru(NH_3)_4(NO)]Cl_6$. В 1965 г. канадский ученый А. Аллен получил более простое соединение (тоже комплексное) – $[Ru(NH_3)_5N_2]Cl_2$.

Рутений не растворяется в кислотах и царской водке (смеси HCl и HNO_3). Вместе с тем рутений реагирует с хлором выше 400 °C (образует $RuCl_3$) и со смесью щелочи и нитрата при сплавлении образуются рутенаты, например Na_2RuO_4.

В чистом виде рутений практически не применяется (в отличие от, например, палладия или платины), (например, сплав TMS-138A содержит 3,8 % рутения), но в виде соединений этот металл находит применение в органическом и неорганическом катализе. Оксид рутения входит в состав оксидных анодов для установок обеззараживания воды в бассейнах. Также, рутений входит в состав некоторых износоустойчивых сплавов (например, для электрических контактов) и монокристаллических суперсплавов на основе никеля и алюминия.

У рутения немало ценных и интересных свойств. По многим механическим, электрическим и химическим характеристикам он может соперничать со многими металлами и даже с платиной и золотом. Однако в отличие от этих металлов рутений очень хрупок, и поэтому изготовить из него какие-либо изделия пока не удается. По-видимому, хрупкость и неподатливость рутения механической обработке объясняются недостаточной чистотой образцов, подвергаемых испытаниям. Физические свойства этого металла очень сильно зависят от способа получения, а выделить рутений высокой чистоты пока еще не удалось никому. Попытки получить чистый рутений спеканием в брикетах, зонной плавкой и другими методами не привели к положительным результатам. По этой причине до сих пор точно не установлены такие технически важные характеристики, как временное сопротивление разрыву и относительное удлинение при разрыве. Лишь недавно точно определена температура плавления рутения – 2250 °C, а точка его кипения – в районе 4900 °C. Металлический рутений очень активно поглощает водород. Обычно эталоном водородного сорбента считается палладий, кубический сантиметр которого

поглощает 940 см^3 водорода. Поглотительная способность рутения выше. Он поглощает 1500 объемов водорода.

Еще одно немаловажное свойство рутения: при температуре 0,47 К он становится сверхпроводником.

Компактный металлический рутений не растворяется в щелочах, кислотах и даже в кипящей царской водке, но частично растворяется в азотной кислоте с добавками сильных окислителей – перхлоратов или броматов. Рутений можно растворить в щелочной среде гипохлоритами или в кислой среде электрохимическим методом.

При нагревании на воздухе рутений начинает частично окисляться. Максимальная скорость окисления наблюдается при 800 °С. При нагревании до температуры 1000 °С рутений всегда окисляется только в диоксид RuO_2. При температуре выше 1200 °С рутений превращаться в летучий тетраоксид RuO_4, проявляя при этом высшую валентность равную $^+8$.

Соединение RuO_4 – очень интересное соединение. В обычных условиях это золотисто-желтые иглообразные кристаллы, которые уже при 25 °С плавятся, превращаясь в коричнево-оранжевую жидкость со специфическим запахом, похожим на запах озона. При соприкосновении с малейшими следами большинства органических веществ тетраоксид **моментально взрывается.** В то же время она хорошо растворяется в хлороформе и четыреххлористом углероде. RuO_4 ядовит: при длительном вдыхании ее паров у человека начинает кружиться голова, бывают приступы рвоты и удушья. У некоторых химиков, работавших с тетрооксидом рутения, развивалась экзема.

Способность рутения к образованию тетрооксида сыграла существенную роль в химии этого элемента. Путем перевода RuO_4 в летучую форму, удается отделить рутений от других благородных и неблагородных металлов и после его восстановления получить наиболее чистый рутений. Этим же способом удаляют из родия, иридия и платины примеси рутения.

Но не металлургия сделала проблему борьбы с рутением столь актуальной.

Проблема №1 поставлена перед учеными атомной техники. Радиоактивные изотопы рутения в природе не существуют, но они об-

разуются в результате деления ядер урана и плутония в реакторах атомных электростанций, подводных лодок, кораблей, при взрывах атомных бомб. Большинство радиоактивных изотопов рутения недолговечны, но два – рутений-103 и рутений-106 – имеют достаточно большие периоды полураспада (39,8 суток и 1,01 года) и накапливаются в атомных реакторах. Знаменательно, что при распаде плутония изотопы рутения составляют до 30 % общей массы всех осколков деления. С теоретической точки зрения этот факт, безусловно, интересен. В нем даже есть особая «изюминка»: осуществилась мечта алхимиков – неблагородный металл превратился в благородный. Действительно, в наши дни предприятия по производству плутония выбрасывают десятки килограммов благородного металла рутения. Но практический вред, наносимый этим процессом атомной технике, не окупился бы даже в том случае, если бы удалось применить с пользой весь рутений, полученный в ядерных реакторах.

Одно из главных достоинств ядерного горючего – его воспроизводимость. Как известно, при «сжигании» урановых блоков в ядерных реакторах образуется новое ядерное горючее – плутоний. Одновременно образуется и «зола» – осколки деления ядер урана, в том числе и изотопы рутения. Золу, естественно, приходится удалять. Мало того, что ядра осколочных элементов захватывают нейтроны и обрывают цепную реакцию, они еще создают уровни радиации, значительно превышающие допустимые. Основную массу осколков отделить от урана и плутония относительно легко, что и делается на специальных заводах, а вот радиоактивный рутений доставляет много неприятностей.

Плутоний, неизрасходованный уран и осколки разделяют на специальных установках. Первая стадия разделения – растворение урановых блоков в азотной кислоте. Здесь и начинаются неприятности с рутением. При растворении часть его превращается в комплексные нитрозосоединения, в основе которых лежит трехвалентная группировка $(RuNO)^{+3}$. Эта группировка образует в азотной кислоте комплексные соединения всевозможного состава. Они взаимодействуют между собой или с другими ионами, находящимися в растворе, гидролизуются или даже объединяются в неорганические полимер-

ные молекулы. Комплексы совершенно разные, но разделить и идентифицировать их очень трудно. Бесконечное разнообразие свойств нитрозосоединений рутения ставит перед химиками и технологами множество сложнейших вопросов.

Существует несколько методов отделения осколков от плутония и урана. Один из них ионообменный. Раствор, содержащий различные ионы, проходит через систему ионообменных аппаратов. Смысл этой операции состоит в том, что уран и плутоний задерживаются ионитами в аппаратах, а прочие элементы свободно проходят через всю систему. Однако рутений уходит лишь частично. Часть его остается на ионообменнике вместе с ураном.

В другом методе с осаждением – уран переводится в осадок специальными реактивами, а осколки остаются в растворе. Но вместе с ураном в осадок переходит и часть рутения.

При очистке методом экстракции уран извлекается из водного раствора органическими растворителями, например эфирами фосфорорганических кислот. Осколки остаются в водной фазе, но не все – рутений частично переходит в органическую фазу вместе с ураном.

Трудностей очистки ядерного горючего от рутения пытались избежать, применяя сухие методы, исключающие растворение урановых блоков. Вместо азотной кислоты их обрабатывали фтором. Предполагалось, что уран при этом перейдет в летучий гексафторид и отделится от нелетучих фторидов осколочных элементов. Но рутений и тут остался верен себе. Оказалось, он тоже образует летучие фториды.

Трудности с рутением преследуют технологов и на следующих стадиях работы с делящимися материалами. При улавливании осколков из сбросных растворов большую часть посторонних элементов удается перевести в осадок, а рутений опять-таки частично остается в растворе. Не гарантирует его удаление и биологическая очистка, когда сбросные растворы сливают в специальные бессточные водоемы.

Рутений начинает постепенно мигрировать в грунт, создавая опасность радиоактивного загрязнения на больших расстояниях от водоема. То же самое происходит при захоронении осколков в шахтах на большой глубине. Радиоактивный рутений, обладающий (в ви-

де растворимых в воде нитрозосоединений) чрезвычайной подвижностью, или, правильнее сказать, миграционной способностью, может уйти с грунтовыми водами очень далеко.

Проблема очистки – дезактивация оборудования, одежды и т.д. – от радиорутения также имеет свою специфику. В зависимости от того, в каком химическом состоянии находился рутений, его либо удается легко отмыть и удалить, либо он дезактивируется с большим трудом.

Борьбе с радиоактивным рутением уделяют много внимания физики, химики, технологи и особенно радиохимики многих стран. Однако до сих пор нет оснований считать борьбу с рутением оконченной успешно, и, видимо, химикам придется еще немало поработать для того, чтобы эту проблему можно было перевести в категорию окончательно решенных.

Проблема №2: дальнейшее изучение химии рутения и его соединений.

Необычайная актуальность проблемы №1 заставляет исследователей все глубже проникать в химию рутения и его соединений. Открытие радиорутения в продуктах деления ядерного горючего послужило мощным толчком для многочисленных работ по химии рутения, сделало его объектом пристального внимания. Разработкой отдельных вопросов химии рутения в различные годы занимались многие известные химики: Берцелиус, Сент-Клер Девиль, Дебрэ, Реми, Вернер и др. Было установлено, что по некоторым химическим свойствам рутений близок к железу, а по другим – к родию и, особенно, к осмию, что он может проявлять несколько валентностей, что устойчивый оксид рутения имеет формулу RuO_2.

Одно из самых замечательных химических свойств рутения – его многочисленные валентные состояния. Легкость перехода рутения из одного валентного состояния в другое и обилие этих состояний приводят к чрезвычайной сложности и своеобразию химии рутения, которая до сих пор изобилует множеством белых пятен.

Многочисленные соединения рутения, представленные в табл. 2.8, довольно сложные и мало изученные.

Таблица 2.8 – Валентные состояния рутения в различных соединениях

Примеры соединений	Валентное состояние рутения в соединениях
RuO_4; $RuO_4 \cdot PCl_3$	8
$M[RuO_4]$	7
$M_2[RuO_4]$; $M_2[RuF_8]$; RuF_6	6
$M[RuF_6]$; RuF_5	5
$RuCl_4$; RuO_2; $M_2[RuCl_6]$	4
$RuCl_3$; $M_3[RuCl_6]$	3
$M_2[RuCl_4]$; $M_4[Ru(CN)_6]$	2
Ru(CO)·nBr	1
Ru(CO)·n	0

Примечание: символом «**M**» обозначены одновалентные металлы

При отделении рутения от плутония и урана, возникают огромные трудности, связанные с образованием сложных нитрозокомплексов рутения.

Кроме девяти валентностей – от нуля до восьми, рутений способен образовывать соединения с кратными связями, в создании которых участвует не одна, а несколько пар электронов. Помимо ковалентных связей, образующихся благодаря спариванию свободного электрона рутения с электроном любого другого атома, этот элемент может образовывать и более сложные – дативные и донорно-акцепторные связи. Например, установлено, что в соединении $K_4(Ru_2OCl_{10}) \cdot H_2O$ связь Ru–O–Ru (2×1,8 Å) кратная. Она более короткая и прочная, чем одинарная Ru–O.

В образовании нитрозосоединений рутения участвуют связи всех трех видов. Присутствие в этих соединениях нитрозогруппы приводит к образованию рутением очень устойчивой 18-электронной конфигурации инертного газа криптона, что объясняет необычайно высокую химическую и термическую стойкость нитрозокомплексов рутения – соединений, представляющих наибольший интерес для атомной техники. Валентность рутения в его нитрозокомплексах следует считать равной четырем; это наиболее устойчивая валентная форма рутения.

Помимо всего прочего, рутений может образовывать длинноцепочечные полимерные молекулы. Для него характерно образование

цепей, аналогичных силиконовым: – Ru–O–Ru–O–Ru–O–. Некоторые ученые предполагают, что удастся выделить и неорганические полимеры на основе нитрозокомплексов рутения.

Несколько десятилетий назад комплексные соединения рутения сослужили теории химии важную службу, став прекрасной моделью, с помощью которой Вернер создал свою знаменитую координационную теорию. Возможно, полимерные соединения рутения послужат моделью и для создания теории неорганических полимеров.

Проблема №3: получение и использование рутения. Несмотря на малую распространенность в природе и ограниченные масштабы добычи рутения, этот элемент никак не назовешь безработным.

Рутений – самый «неблагородный» из платиновых металлов, однако ему присуще большинство их свойств. Более того, он обладает и рядом специфических свойств. С каждым годом все более расширяются области применения рутения. В связи с этим возникает проблема, как увеличить производство рутения, найти новые, более эффективные способы его извлечения из полупродуктов медноникелевого производства, где этот элемент присутствует совместно с другими благородными и неблагородными металлами. Для эффективного извлечения рутения, необходимо хорошо знать химию его соединений, особенности поведения в растворах и различных процессах. Используя электрохимические методы, экстракцию и осаждение, научились выделять и отделять рутений от всех сопутствующих элементов.

Рутений, так же как платина и палладий, обладает каталитическими свойствами, но часто отличается от них большей селективностью и избирательностью. В гетерогенном катализе используются металлический рутений и его сплавы. Наиболее эффективные катализаторы получаются при нанесении рутения на различные носители с сильно развитыми поверхностями. Во многих случаях его применяют вместе с платиной для того, чтобы увеличить ее каталитическую активность. Сплав родия, рутения и платины ускоряет окисление аммиака в производстве азотной кислоты. Рутений применяют для синтеза синильной кислоты из аммиака и метана, для получения предельных углеводородов из водорода и оксида углерода. За границей

запатентован способ полимеризации этилена на рутениевом катализаторе.

Большое значение приобрели рутениевые катализаторы для реакции получения глицерина и других многоатомных спиртов из целлюлозы путем ее гидрирования. Известный советский ученый академик А.А. Баландин и его сотрудники с помощью рутения сумели превратить в ценные химические продукты древесные опилки, кукурузные кочерыжки, шелуху от семян подсолнуха и коробочек хлопчатника. Металлорганические соединения рутения находят применение в гомогенном катализе для различных реакций гидрирования, причем по селективности и каталитической активности они не уступают признанным катализаторам на основе родия.

Главное достоинство рутения-катализатора в его высокой избирательной способности. Именно она позволяет химикам использовать рутений для синтеза самых разнообразных органических и неорганических продуктов. Рутений-катализатор начинает всерьез конкурировать с платиной, иридием и родием.

Небольшие добавки рутения увеличивают коррозионную стойкость, прочность и твердость сплава. Чаще всего его вводят в металлы, из которых изготовляют контакты для электротехники и радиоаппаратуры. Сплав рутения с платиной нашел применение в топливных элементах спутников Земли. Сплавы рутения с лантаном, церием, скандием, иттрием обладают сверхпроводимостью. Термопары, изготовленные из сплава иридия с рутением, позволяют измерять высокие температуры.

Многого можно ожидать и от использования рутениевых покрытий, нанесенных в виде тонкого слоя (пленки) на различные материалы и изделия. Подобная пленка существенно изменяет свойства и качество изделий, повышает их химическую и механическую стойкость, делает их коррозионно-устойчивыми, резко улучшает электрические свойства и т.д. Тонкие покрытия из благородных металлов, и в том числе из рутения, в последние годы приобретают все большее значение в различных областях электроники, радио- и электротехники, химической промышленности, а также в ювелирном деле.

Интересное свойство металлического рутения – сорбировать и пропускать водород – с успехом может быть использовано для извлечения водорода из смеси газов и получения сверхчистого водорода.

Полезными свойствами обладают многие соединения рутения. Некоторые из них используют в качестве добавок в стекла и эмали как стойкие красители; хлориды рутения, например, увеличивают люминесценцию люминола, полиамины рутения обладают флюоресцирующими свойствами, соль $Na_2[RuNO(NO_2)_4OH]\cdot 2H_2O$ является пьезоэлектриком, RuO_4 – сильнейший окислитель. Многие соединения рутения обладают биологической активностью. В одних случаях они вызывают аллергические реакции и экземы, но описаны случаи, когда их используют для лечения кожных заболеваний и рака. Высказано предположение, что в живой природе соединения рутения служат катализаторами в процессах связывания молекулярного азота воздуха в аминокислоты.

Говоря о применении рутения, нельзя не упомянуть об использовании его радиоактивных изотопов в научных исследованиях, особенно при решении спорных вопросов химии самого рутения.

Чтобы сделать перья авторучек действительно «вечными», на кончике их делают напайку. В состав некоторых сплавов для напайки «вечных» перьев входит рутений. Кроме него, в этих сплавах содержатся вольфрам, кобальт, бор.

Рутений применяют также при изготовлении сплавов для опор компасных игл. Эти сплавы должны быть твердыми, прочными и упругими. Из природных минералов такими свойствами обладает очень редкий осмистый иридий. В искусственные же материалы для компасных игл вместе с осмием и иридием, а иногда и другими металлами, входит рутений.

В электротехнике для контактов издавна используется медь. Она – идеальный материал при передаче сильных токов. Что из того, что через определенное время контакты покрываются окисью меди? Их можно протереть шкуркой и они вновь заблестят, как новенькие. Иное дело в слаботочной технике. Здесь любая оксидная пленка на контакте может нарушить работу всей системы. Поэтому контакты для слабых токов делают из палладия или серебряно-палладиевого

сплава. Но эти материалы не обладают достаточной механической прочностью. Добавка к сплавам небольших количеств рутения (1…5 %) придает контактам твердость и прочность. То же относится и к скользящим контактам, которые должны хорошо противостоять истиранию.

Рутениевая красная, так называется неорганический краситель, представляющий собой комплексный аммиачный хлорид рутения, рис. 2.14.

Предложено несколько формул этого вещества, но ни одна из них не отражает его состава в точности. Для окраски тканей этот краситель не используют – он слишком дорог. Рутениевую красную применяют при исследованиях в анатомии и гистологии (науке о живых тканях). Раствор этого красителя при разбавлении 1:5000 окрашивает в розовые и красные тона пектиновые вещества и некоторые ткани. Благодаря этому исследователь получает возможность отличить эти вещества от других и лучше проанализировать рассматриваемый под микроскопом срез.

В последние годы широко изучается оксид рутения как материал для производства суперконденсаторов электроэнергии, удельная электрическая ёмкость которых свыше 700 Фарад/грамм.

2.6 Осмий

Осмий (Os, лат. *Osmium*) – 76 химический элемент Периодической таблицы Д.И. Менделеева, серебристо-голубоватый хрупкий и твёрдый переходный металл, рис. 2.15.

Осмий открыт в 1804 году английским химиком Смитсоном Теннантом, который получил его в виде осадка после растворения платины в царской водке. Сходные исследования проводились французскими химиками Антуаном Франсуа де Фуркруа и Вокеленом, которые также пришли к выводу о содержании неизвестного элемента в нерастворимом остатке платиновой руды.

Гипотетическому элементу было присвоено имя птен (крылатый), однако опыты Теннанта продемонстрировали, что это смесь двух элементов - иридия и осмия.

Название «осмий» происходит от греческого слова «osme» – «запах». Разумеется, сам металл никаким запахом не обладает (и это не удивительно, если учесть, что его температура кипения составляет больше трех тысяч градусов и он совершенно не летуч). Но вот его тетраоксид OsO_4, до которого металл и значительная часть соединений этого металла легко окисляется, обладает крайне сильным запахом (напоминает что-то среднее между запахом гнилой редьки и озона). Кроме сильного и неприятного запаха, это соединение также отличается высокой токсичностью. Если бы не высокая цена соединений осмия, оно могло бы стать неплохим кандидатом в боевые отравляющие вещества. Предельно допустимая концентрация OsO_4 в воз-

духе составляет 0,002 мг/м^3, что в пять (!) раз меньше ПДК для синильной кислоты 0,01 мг/м^3.

В самородном виде осмий не обнаружен. Он встречается в полиметаллических рудах, содержащих также платину и палладий (сульфидные медно-никелевые и медно-молибденовые руды). Основные минералы осмия - относящиеся к классу твердых растворов природные сплавы осмия и иридия (*невьянскит и сысертскит*). Иногда эти минералы встречаются самостоятельно, чаще же осмистый иридий входит в состав самородной платины. Основные месторождения осмистого иридия сосредоточены в России (Сибирь, Урал), США (Аляска, Калифорния), Колумбии, Канаде, Южной Африки. Осмий встречается также в виде соединений с серой и мышьяком (эрлихманит, осмиевый лаурит, осарсит). Содержание осмия в рудах как правило не превышает $1 \cdot 10^{-3}$ %.

Вместе с другими благородными металлами встречается в составе железных метеоритов. Распространенность осмия в: земной коре – 0,007 г/т; перидотитах – 0,15 г/т; эклогитах – 0,16 г/т; формациях дунитов-перидотитов – 0,013 г/т; формациях пироксенитов – 0,007 г/т

В природе осмий встречается в виде семи изотопов, 6 из которых стабильные: ^{184}Os, ^{187}Os, ^{188}Os, ^{189}Os, ^{190}Os и ^{192}Os. На долю самого тяжёлого изотопа (^{192}Os) приходится 41 %, на долю самого лёгкого изотопа (^{184}Os) лишь 0,018 % общих «запасов». ^{186}Os подвержен альфа-распаду, но учитывая его период полураспада – $(2,0 \pm 1,1) \cdot 10^{15}$ лет, его можно считать практически стабильным. Согласно расчётам остальные естественные изотопы также способны к альфа-распаду, но с ещё большим полупериодом. Теоретически для ^{184}Os и ^{192}Os возможен двойной бета-распад, наблюдениями также не зафиксированный.

Изотоп ^{187}Os является результатом распада изотопа рения (^{187}Re, период полураспада $4,56 \cdot 10^{10}$ лет). Он активно используется при определении возраста горных пород и метеоритов (рениево-осмиевый метод). Этот метод применяется для анализа кварцев из пограничного слоя, разделяющего Меловой и Третичный периоды.

Осмий выделяют из обогащённого сырья платиновых металлов путём прокаливания этого концентрата на воздухе при температурах

800…900 °С. При этом количественно сублимируют пары весьма летучего тетраоксида осмия OsO_4, которые далее поглощают раствором NaOH.

Упариванием раствора выделяют соль - перосмат натрия, которую далее восстанавливают водородом при 120 °С до осмия:

$$Na_2\left[OsO_2\left(OH\right)_4\right] + 3H_2 = 2NaOH + Os + 4H_2O. \qquad (2.22)$$

Осмий при этом получается в виде губки.

Осмий-187 получают также из рениевых минералов (джезказганит) вследствие превращения радиоактивного рения-187, которое постоянно происходит в природе.

Раньше самым редким металлом в земной коре считался рений, но сегодня это, скорее всего, осмий. В Казахстане эти элементы есть и добываются промышленным путем. Главная их ценность в том, что они – редкие. Но самым дорогим является даже не сам металл, а изотопы, которые извлекаются из него.

Осмий – радиогенный изотоп. Что это значит? В месторождении идет радиоактивный распад рения в течение многих тысяч лет, и в результате накапливается осмий, который можно извлекать попутно.

Месторождения осмия есть и в других странах, например, в США, России, но там добывают изотоп осмия-187, используя сложные и дорогие технологии. В Казахстане осмий-187 природный, он накапливается естественным путем.

Применяется осмий как катализатор для синтеза аммиака, гидрирования органических соединений, в катализаторах метанольных топливных элементов, в электро- и радиоаппаратуре, в авиационной и ракетной технике.

В отличие от платины или палладия, слиток осмия сделать достаточно сложно. Переплавить этот металл можно только электронным лучом или дуговым нагревом – из-за очень высокой твердости и хрупкости, штамповке этот металл не поддается.

Поскольку оксид осмия летучий, при плавлении в атмосфере аргона он легко удаляется с поверхности слитка и металл остается блестящим. Осмий это один из немногих окрашенных металлов. Его поверхность имеет хорошо различимый голубоватый цвет (в отличие от

тантала, он больше голубой, чем серый). Переплавленный, компактный металл совершенно не окисляется на воздухе при комнатной температуре.

Осмий, переплавленный электронным пучком, пока найти не удалось. Несколько десятков лет назад компания «Degussa» (ФРГ) выпускала такие слитки. Но это была только экспериментальная партия, и они больше не производятся. Причина - тот же тетраоксид осмия. При плавлении в высоком вакууме, даже такой тугоплавкий металл, как осмий, немного испаряется (или брызги металла захватываются испаряющимися примесями). Затем все это оседает на стенках камеры в виде мелких частиц, которые окисляются при извлечении слитка. Поскольку тетраоксид осмия крайне токсичен, процедура извлечения слитков и очистки установки после переплавки сопряжена с риском для здоровья и обходится недешево. Всего в мире ежегодно добывают примерно 600 килограмм осмия.

Тетраоксид осмия используется как окислитель в тонком органическом синтезе, препарат для окрашивания тканей в биологии, катализатор некоторых реакций. Сам металл применяют для изготовления особо твердых сплавов, используемых в точных приборах, кончиках перьев дорогих авторучек и т.п.

3 ОКИСЛИТЕЛЬНЫЙ ОБЖИГ СУЛЬФИДНЫХ РУД И КОНЦЕНТРАТОВ

Окислительный обжиг с последующим цианированием огарка - один из распространенных методов переработки сульфидных золотосодержащих концентратов [3].

При окислительном обжиге золотосодержащие сульфиды окисляются и превращаются в пористую, хорошо проницаемую для цианистых растворов массу оксидов. Последующее выщелачивания огарка позволяет перевести вскрытое золото в цианистый раствор.

Окисление пирита начинается при 450…500 °С. Процесс протекает с образованием в качестве промежуточного продукта пирротина, который окисляется до магнетита и далее до гематита

$$FeS_2 + O_2 = FeS + SO_2; \quad (3.1)$$

$$3FeS + 5O_2 = Fe_3O_4 + 3SO_2; \quad (3.2)$$

$$4Fe_3O_4 + O_2 = 6F_2O_3. \quad (3.3)$$

При температурах свыше 600 °С окислению пирита предшествует его диссоциация с образованием пирротина, который затем окисляется до гематита

$$2FeS_2 = 2FeS + S_2, \quad (3.4)$$

Показатели окислительного обжига зависят от ряда параметров, из которых наиболее важным является температура. При недостаточно высокой температуре обжига (ниже 500 °С) скорость окислительных реакций невелика и в огарке может присутствовать заметное количество не полностью окисленных частиц пирита. Цианирование такого огарка сопровождается значительными потерями золота вследствие его недостаточно полного вскрытия. С повышением температуры обжига окисление пирита протекает быстрее и полнее. Однако при температурах, превышающих 900…950 °С, возможно частичное оплавление огарка из-за образования относительно легкоплавких эвтектических смесей. Появление расплава ведет к спеканию материала и

получению плотных малопористых огарков, плохо поддающихся цианированию.

Существенно на показатели обжига влияет концентрация кислорода в газовой фазе. При низкой концентрации кислорода скорость окисления пирита снижается, что может привести к недостаточно полному вскрытию золота. В то же время при чрезмерно высокой концентрации кислорода скорость процесса может стать настолько высокой, что при недостаточно хороших условиях теплообмена тепло экзотермических реакций не будет успевать рассеиваться в окружающей среде и температура обжигаемых зерен превысит опасный предел (900…950 °С). В результате этого огарок оплавляется, структура его становится недостаточно пористой, что в дальнейшем сильно затруднит процесс цианирования.

Практически установлено, что оптимальная температура обжига пиритных концентратов зависит от их вещественного состава и колеблется в пределах 500…700 °С. Расчеты и экспериментальные исследования показывают, что в результате «перегрева» огарка температура его может превышать температуру в печи на 300…400 °С.

Взаимосвязь между скоростью окисления пирита и температурой его зерен указывает на то, что для получения пористого огарка скорость окислительных реакций необходимо регулировать. Температура частиц при обжиге не должна превышать 900…950 °С. Для достижения этого надо уменьшать количество подаваемого в печь воздуха, или снижать концентрацию кислорода в газовой фазе. Вместе с тем уменьшить «перегрев» обжигаемых частиц можно, улучшив условия теплообмена между материалом и окружающей средой. Этот путь рациональнее, так как позволяет поддерживать оптимальную температуру материала в печи без соответствующего уменьшения скорости обжига.

Условия теплообмена между обжигаемым концентратом и окружающей средой улучшаются при интенсивном перемешивании материала в печи. Поэтому осуществление процесса обжига на поду в условиях относительно слабого перемешивания материала создает значительную опасность «перегрева» огарка и его частичного оплавления. Проведение же процесса в печах кипящего слоя, где вследст-

вие интенсивного перемешивания условия теплообмена исключительно благоприятны, позволяет значительно точнее выдерживать температурный режим обжига, не допуская оплавления огарка.

Поведение арсенопирита при окислительном обжиге во многом аналогично поведению пирита. Интенсивное окисление арсенопирита начинается примерно при 450 °С и протекает с образованием в качестве промежуточных продуктов пирротина и магнетита

$$2FeAsS + 1{,}5O_2 = 2FeS + As_2O_3\uparrow; \quad (3.5)$$

$$3FeS + 5O_2 = Fe_3O_4 + 3SO_2; \quad (3.6)$$

$$2Fe_3O_4 + ½O_2 = 3Fe_2O_3. \quad (3.7)$$

При температурах выше 600 °С окислению арсенопирита предшествует его диссоциация

$$4FeAsS \rightarrow 4FeS + As_4\uparrow. \quad (3.8)$$

Газообразный мышьяк окисляется до триоксида

$$As_4 + 3O_2 = 2As_2O_3, \quad (3.9)$$

а пирротин - до гематита.

Образующийся триоксид мышьяка обладает высокой летучестью. При температуре 457 °С упругость паров As_2O_3 составляет 10^5 Па (760 мм рт. ст.). Поэтому мышьяк, окисленный до $As_2O_3\uparrow$, переходит в газовую фазу. Однако при избытке кислорода триоксид мышьяка может окисляться до пентоксида

$$As_2O_3 + O_2 = As_2O_5. \quad (3.10)$$

В зависимости от условий обжига и вещественного состава обжигаемого материала пентоксид мышьяка может оставаться в огарке в неизменном состоянии или вступать во взаимодействие с оксидами железа, образуя арсенаты железа (II) и (III): $Fe_3(AsO_4)_2$; и $FeAsO_4$. Так как пентоксид мышьяка и арсенаты железа нелетучие, мышьяк, окисленный до $As^{(V)}$, остается в огарке. Это нежелательно, так как при последующем цианировании огарка мышьяк частично переходит в рас-

твор и расстраивает осаждение золота цинком. Оборотное использование обеззолоченных цианистых растворов становится в этом случае практически невозможным. Кроме того, присутствие в огарке соединений $As^{(V)}$ приводит к образованию пленок на поверхности золотин, что затрудняет их растворение при цианировании.

В связи с этим при обжиге концентратов, содержащих арсенопирит, мышьяк необходимо переводить в газовую фазу. С этой целью обжиг мышьяковистых концентратов следует проводить в слабоокислительной атмосфере, что способствует образованию летучего триоксида и сводит к минимуму окисление мышьяка до пятивалентного состояния. Однако слабо окислительная атмосфера, благоприятствующая удалению мышьяка, не соответствует условиям максимального окисления сульфидной серы, для удаления которой требуется окислительная атмосфера. В связи с этим наиболее рациональным способом окисления золотомышьяковых концентратов является двухстадийный обжиг. Первая стадия обжига, проводимая в условиях ограниченного доступа воздуха, имеет целью перевод мышьяка в виде As_2O_3 в газовую фазу. Полученный огарок поступает на вторую стадию, где при значительном избытке кислорода происходит окисление сульфидной серы. Такой двухстадийный обжиг позволяет получить благоприятный для цианирования пористый огарок с невысоким содержанием серы и мышьяка.

Примерно аналогичный эффект достигается и при одностадийном обжиге, если при этом использовать принцип противотока, т.е. движение материала навстречу обжиговым газам. В этом случае исходный сульфидный концентрат в первый период обжига будет контактировать с уже частично использованными газами имеющими, поэтому невысокую концентрацию кислорода, вследствие чего в первый период обжига будет удаляться мышьяк. По мере дальнейшего продвижения материала в печи он станет контактировать с газом все более обогащенным кислородом, и на выходе из печи огарок будет свободен не только от мышьяка, но и от серы. Принцип противотока используют при осуществлении подового обжига золотосодержащих сульфидных концентратов.

В настоящее время обжиг флотационных пиритно-арсенопиритных концентратов применяют на многих золотоизвлекательных предприятиях мира. Исходные концентраты содержат 18…25 % S, 5…10 % As и 50…250 г/т Au.

До середины прошлого века обжиг концентратов на всех без исключения фабриках осуществляли в одноподовых печах Эдвардса.

Этот вид обжига не потерял своего значения и до настоящего времени. В течение последних 50 лет оборудование для обжига претерпело существенные изменения. Используемые ранее одноподовые печи заменены многоподовыми печами и печами кипящего слоя (КС).

В некоторых случаях подовые печи Эдвардса имеют специальные приспособления для изменения угла наклона печи, что позволяет регулировать скорость прохождения материала через печь при изменении вещественного состава обжигаемого концентрата. На предприятиях небольшой производительности (до 7…10 т/сут. концентрата) использовались печи с одним рядом гребков; при более высокой производительности (10…50 т/сут.) устанавливали печи с двумя рядами гребков.

При высоком содержании серы в концентрате обжиг протекает автономно, т.е. исключительно за счет тепла, выделяющегося при окислении сульфидов. При недостатке серы печь отапливают углем, мазутом или газом. С этой целью на одном ее конце расположена одна или две топки.

Печи Эдвардса просты по конструкции и в обслуживании, они могут работать в широком диапазоне температур и поэтому пригодны для обжига концентратов с различным химическим и гранулометрическим составом. Низкий пылеунос концентрата (0,5…1,0 % массы исходного концентрата) позволяет обходиться без сложных пылеулавливающих систем. Вместе с тем печи Эдвардса, как и всякие подовые печи, имеют серьезные недостатки, главными из которых являются низкая удельная производительность - около 0,25 т/($м^2$·сут.) и трудность регулирования температурного и кислородного режимов обжига. Последнее затрудняет получение огарков надлежащего качества и ведет к снижению извлечения золота при последующем циани-

ровании. В настоящее время печи Эдвардса сохранились на предприятиях небольшой производительности.

Многоподовая печь представляет собой вертикальный стальной цилиндр диаметром 6,8…8,7 м и высотой до 10,5 м, внутренняя поверхность которого футерована шамотным кирпичом. По высоте печь делится сводами из фасонного шамотного кирпича на отдельные этажи, причем свод нижележащего этажа служит подом для вышележащего. Таких подов делают несколько - от 7 до 12. Верхний свод делается обычно из стали, служит для подсушивания концентрата и называется подсушивающим. В центре печи по всей высоте установлен большой пустотелый вал диаметром около 1500 мм. На валу на каждом этаже укреплено по два перегребателя с насадками-гребками для ворошения концентрата. Печь покоится на колоннах высотой 2…3 м. Поды печи имеют форму сферических перекрытий со стрелой прогиба 0,34 м. Толщина пода у периферии составляет 230 мм, у центра – 150 мм. Расстояние между верхними уровнями двух смежных подов 0,86 м.

Перегребатели с гребками прикреплены к стенкам центрального полого вала с его внутренней стороны. Вал футерован внутри, кроме того, по нему пропускается воздух, что предохраняет его от перегревания и облегчает ремонтные работы. Вал приводится в движение приводом со скоростью один оборот за 70…100 секунд.

Выход огарка составляет 85…90 % от исходного концентрата в зависимости от содержания в нем сульфидной серы. Выход пыли составляет 3…5 % и зависит от крупности материала и интенсивности его ворошения. Очищенные от пыли газы содержат 4…6 % сернистого ангидрида и направляются для переработки в серно-кислотный цех.

Недостатки подового обжига послужили толчком к разработке обжига в кипящем слое. Последний обычно проводится в две стадии, хотя иногда применяют более простой, но менее совершенный постадийный обжиг.

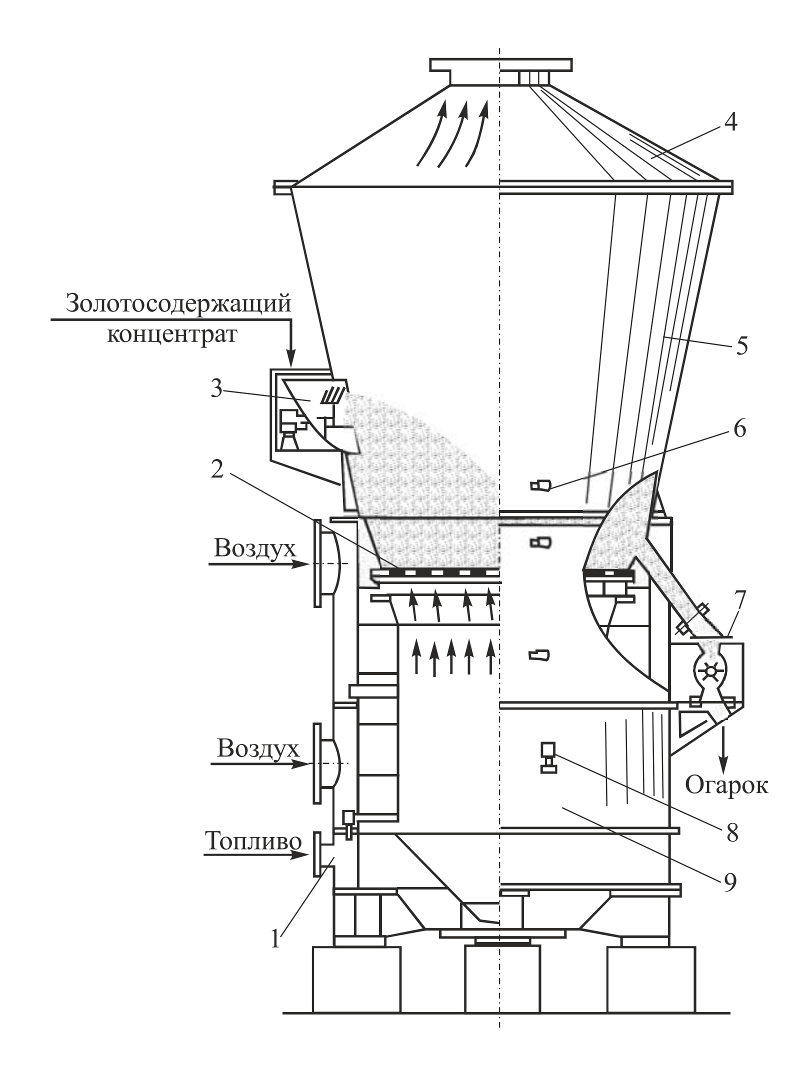
На рис. 3.1 представлено аппаратурное оформление установки для двухстадийного обжига сульфидного концентрата в кипящем слое, а на рис. 3.2 - общий вид печи кипящего слоя (КС).

1 - загрузочная труба; 2 - печь для первой стадии обжига; 3 - печь для второй стадии обжига; 4 - труба для разгрузки огарка; 5 - промежуточный циклон; 6 - чан для охлаждения водой огарка и пыли; 7 - циклоны; 8 - газоход для отвода газов на дальнейшую переработку серосодержащий газ, пыль.

Рисунок 3.1 – Установка для двухстадийного обжига флотационного концентрата в кипящем слое

Флотационный концентрат в виде пульпы с содержанием твердого 70…80 % или дополнительно отфильтрованный, поступает в печь на первую стадию обжига, где мышьяк в виде As_2O_3 улетучивается. Огарок первой стадии через разгрузочную трубу поступает в печь второй стадии. Для лучшего перетекания материала в разгрузочной трубе установлено сопло для подачи сжатого воздуха. Газы из печи первой стадии поступают в промежуточный циклон и далее в надслоевое пространство печи второй стадии. Пыль из циклона также разгружается в печь второй стадии. Газы, выходящие из печи второй стадии, проходят циклоны и через дымовую трубу выбрасываются в атмосферу. Огарок и пыль из циклонов второй стадии охлаждают водой в специальном чане и отправляют на цианирование. Очищенные от пыли газы содержат 4…6 % сернистого ангидрида и направляются для переработки в сернокислотный цех.

Оптимальная температура обжига зависит от химического и минералогического состава обжигаемого концентрата, для большинства концентратов она находится в диапазоне 500…700 °С.



1 - форсунка; 2 - решетка; 3 - питатель; 4 - крышка; 5 – сушильная камера; 6- термопары; 7- разгрузочное устройство; 8 - манометр; 9 - запальное устройство

Рисунок 3.2 – Общий вид печи кипящего слоя

Для проведения процесса в автогенном режиме содержание серы в обжигаемом материале не должно быть меньше 16…20 %.

При более высоком содержании возникает необходимость отвода избыточного тепла. На практике это осуществляют, подавая дополнительное количество воды либо в питание печи, либо непосредственно в кипящий слой. Обжиг концентратов в печах кипящего слоя сопровождается большим уносом пыли (40…50 % исходного материала), поэтому тщательная очистка газов от пыли - одна из центральных проблем. Применение одних циклонов не дает необходимой степени очистки, поэтому систему пылеулавливания дополняют электрофильтрами.

На современных предприятиях обязательной является также очистка газов от токсичного триоксида мышьяка. С этой целью очи-

щенные от пыли газы охлаждают и пропускают через рукавные фильтры, где задерживаются тонкие частицы сконденсированного триоксида мышьяка. После очистки от пыли и мышьяка газы печей кипящего слоя могут быть использованы для производства серной кислоты.

Огарки, получаемые в результате обжига пиритно-арсенопиритных концентратов в печах кипящего слоя, содержат 1,0…1,5 % мышьяка и столько же серы. В результате их цианирования удается извлечь 90…95 % содержащегося в них золота.

По сравнению с подовыми печами, печи кипящего слоя - весьма эффективные аппараты для обжига золотосодержащих концентратов. Основными их достоинствами являются большая удельная производительность [около 5 т/($м^2$·сут)] и более высокое качество огарков, получаемое при точном регулировании режима обжига.

Рассмотренный метод переработки сульфидных концентратов окислительным обжигом с последующим цианированием огарка имеет известные недостатки. Главный из них - повышенные потери золота с хвостами цианирования. Несмотря на все принимаемые меры, окислительный обжиг неизбежно сопровождается частичным спеканием материала и образованием на поверхности золотин пленок из легкоплавких соединений. В результате этого некоторое количество золота оказывается недоступным действию цианистых растворов, поэтому хвосты цианирования огарков имеют повышенное содержание золота (обычно 5…10 г/т). Кроме того, 2…3 % золота теряется с мышьяковистыми пылями мешочных фильтров. Недостатком способа является также получение при обжиге высокотоксичного триоксида мышьяка, который пользуется ограниченным спросом и поэтому подлежит «захоронению» в подземных хранилищах, изолированных от действия грунтовых вод.

4 ПЕРЕРАБОТКА УПОРНЫХ РУД ЦИАНИРОВАНИЕМ

4.1 Физико-химические основы цианирования

При гидрометаллургической переработке различных типов сырья, содержащих драгоценные металлы, различают три подхода [8]:

• отделение основы, сопутствующей драгоценным металлам (железо, цветные металлы и их соединения), например, с использованием различных вариантов сульфатизации;

• коллективное растворение цветных и благородных металлов, а также железа в хлоридных или сульфатных средах;

• избирательное выделение драгоценных составляющих с использованием, например, цианистых сред.

Учитывая многокомпонентность исходных материалов и, как правило, низкие содержания в них обогащаемых элементов, использование первого и второго подходов оказывается экономически малооправданным, что связано со значительным расходованием реагентов (серная кислота, хлор и др.), а также капитальными и трудовыми издержками на стадиях доводки концентратов и получения металлов в чистом виде. В том и другом случае велика доля незавершенного производства, прямое извлечение ценных компонентов в готовую продукцию мало.

Успешное решение вышеприведенных задач возможно при условии принципиального отказа от ряда сложившихся представлений в методах переработки сырья, содержащего драгоценные металлы. Перспективным направлением является использование приемов избирательного выделения интересующих компонентов в самостоятельные продукты, не затрагивая при этом основной массы сопутствующих элементов, что возможно с использованием избирательных водных и неводных растворителей. Подтверждением сказанному является широко используемый в металлургии драгоценных металлов цианистый процесс, а также опыт применения избирательных органических растворителей при экстракции соединений драгоценных металлов в системе жидкость-жидкость (амины, сульфиды, сульфоксиды, фосфаты и др.).

Извлечение драгоценных металлов цианированием является гидрометаллургическим процессом и основано на взаимодействии реагентов с минералами. Степень этого взаимодействия зависит как от состава минералов, так и от структуры их кристаллической решетки. Поэтому на технологические свойства руды в первую очередь влияют химические свойства минералов, состав и структура руды.

К настоящему времени метод цианирования технологически и аппаратурно оформился как один из наиболее механизированных и совершенных гидрометаллургических процессов.

Цианирование имеет большие преимущества перед гравитационным извлечением золота, особенно его мелких природных включений, которые часто не могут быть вскрыты даже при тонком измельчении и теряются в потоке пульпы. Раствор же цианида по трещинам и порам зерен способен просачиваться к границам мелких золотин и растворять их.

Однако, если применять только цианирование, то вследствие медленного растворения крупных частиц часть золота не успеет раствориться. Поэтому наибольшее извлечение золота может быть получено только сочетанием цианирования с предварительным гравитационным выделением крупных золотин.

Вредное влияние на процесс цианирования сульфидов различных металлов устраняют, предварительно отделяя их флотацией или проведением окислительного обжига исходного сырья.

В ионной форме процесс цианирования описывается следующей реакцией

$$Au + 2CN + 2H_2O + O_2 = Au(CN)^{-2} + 4OH^-, \qquad (4.1)$$

откуда следует, что растворение золота может происходить только при наличии в водном растворе кислорода, а конечным продуктом взаимодействия является анионный цианидный комплекс золота.

Из многочисленных солей цианисто-водородной кислоты для растворения золота наиболее пригодны соли щелочных и щелочноземельных металлов. В начале промышленного внедрения процесса цианирования использовали цианистый калий KCN, который позднее был полностью заменен более дешевым цианистым натрием NaCN. В

настоящее время для этих целей применяют также цианистый кальций $Ca(CN)_2$, выпускаемый в виде сплава с другими солями (цианплав). Он более дешев даже по сравнению с цианистым натрием, но его расход по сравнению с последним больше почти в два раза.

Процесс растворения золота в цианистых растворах носит сложный гетерогенный характер. При его техническом осуществлении имеют значение многие факторы и в первую очередь концентрации в растворе кислорода и цианида, вид и состав перерабатываемого сырья.

Оптимальная концентрация цианида натрия в промышленных условиях составляет для крепких растворов 0,03…0,06 % (0,3…0,6 кг/м^3), а для слабых - 0,003…0,01 % (0,03…0,1кг/м^3). Повышение концентрации цианида выше указанного предела не только не увеличивает скорость растворения золота, но даже несколько замедляет ее. Это связано с соотношением скоростей диффузии кислорода и цианидного иона к поверхности растворяемых частиц и с соотношением их концентраций.

При нормальных условиях растворимость кислорода в водных растворах равна 8,57 г/м^3. По стехиометрии основной реакции цианирования этому количеству кислорода соответствует содержание в 105 г/м^3 цианида натрия. В эту концентрацию не входит его (до 500 г/м^3), требующийся для ускорения растворения золота, взаимодействия с примесями и др.

Ускорение растворения золота может быть достигнуто только при одновременном увеличении концентрации цианида и кислорода. На практике для интенсификации растворения золота проводят предварительное насыщение кислородом растворов, часто под давлением.

Однако при чрезмерном увеличении в растворах содержания цианида натрия интенсифицируются побочные реакции растворения компонентов руды, при которых расходуются цианид и кислород, а также, как правило, снижается растворимость золота.

В кислых и нейтральных растворах цианистые соли нестойки и подвергаются гидролизу с образованием синильной кислоты HCN, склонной к улетучиванию. Вдыхание ее паров опасно для обслуживающего персонала. По условиям техники безопасности степень гид-

ролиза цианида натрия не должна превышать 0,01, а значение pH промышленных цианистых растворов должен быть в пределах 7,7…8,7. Для поддержания требуемого значения pH в раствор добавляют известь или реже едкий натрий (защитная щелочь).

На протекание процесса и результаты цианирования руд оказывает большое влияние взаимодействие цианистых растворов с другими минералами.

Обычные примеси самородного золота (серебро, медь) при цианировании легко растворяются, и их присутствие обычно не затрудняет процесс извлечения золота. Значительно замедляет растворение золота одновременное присутствие теллура и платины.

Золотые руды всегда содержат сульфиды и продукты их окисления. Цианистые растворы взаимодействуют, главным образом, с продуктами их окисления, которые образуются и в самом процессе выщелачивания. На образование кислородных соединений затрачивается кислород. Они нейтрализуют защитную щелочь, увеличивают расход цианида на свое растворение или преобразование цианида в соединения, не способные растворять золото.

К числу наиболее вредных компонентов в цианистых растворах следует отнести медь, железо, цинк и серу. При взаимодействии с цианидом они образуют комплексные ионы

$$Fe(CN)_6^{-4},\ Cu(CN_n)_{(n-1)}^{-},\ Zn(CN)_4^{-2},\ SCN^{-}$$

и др., что вызывает лишний расход цианида. Кислород расходуется на окисление сульфидов, сера которых преимущественно переходит в SO_4^{-2}, S^0 и SCN^-.

Защитная щелочь под действием углекислого газа может связываться в карбонат или при взаимодействии с анионами SO_4^{-2} в гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. При наличии в руде соединений мышьяка и сурьмы защитная щелочь участвует в их растворении, увеличивая свой расход.

Химические особенности растворения благородных металлов и минералов, сопутствующих рудам, следует рассматривать с учетом химической связи в кристаллической решетке и структуры последних.

В гидрометаллургии благородных металлов основным является растворение самородных металлов, в кристаллической решетке которых имеется металлическая связь.

Второстепенным является растворение минералов, в которых металл находится в окисленной (ионизированной) форме ($AgCl$, Ag_2S), а также выщелачивание минералов, в сложной структуре которых можно встретить различные виды связей ($AuTe_2$).

Растворение самородных металлов золота и серебра можно рассматривать как результат действия в растворе электролита (цианистый раствор) короткозамкнутого микрогальванического элемента (рис. 4.1), образованного частицей золота и минералом, в который оно вкраплено (пирит, марказит, пирротин и др.), или примесью других металлов, входящих в состав зерен самородного золота [9].

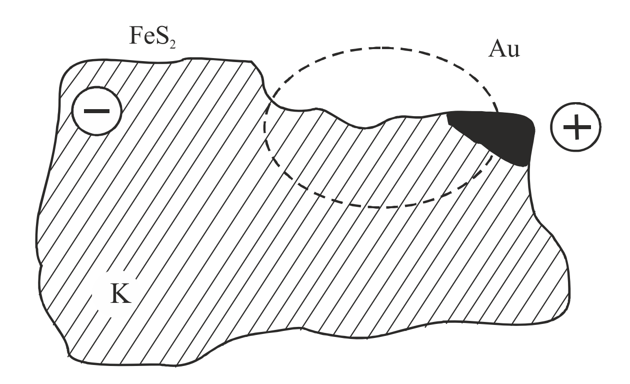


Рисунок 4.1 – Растворение золота в контакте с пиритом в цианистом растворе

Частицу золота, изолированную от других минералов, также можно рассматривать как совокупность анодных и катодных участков, образованных кристаллами различного состава или одного состава, но различно ориентированными.

Основное отличие электрохимического механизма растворения металла от чисто химического состоит в том, что общая реакция взаимодействия металла с реагентами при электрохимической коррозии разделяется на два в значительной мере самостоятельных процесса (рис. 4.2).

- анодный - переход металла в виде ионов в раствор с освобождением эквивалентного количества электронов;
- катодный - ассимиляция появившихся избыточных электронов каким-либо деполяризатором (в нашем случае кислородом).

Возможность такого разделения общей реакции растворения обусловлена электронной проводимостью металла и ионной проводимостью раствора.

<u>Анодный процесс</u>. При растворении металла неизбежен предварительный переход его в ионное состояние, для чего от атома необходимо отнять один или больше электронов.

Большинство технически приемлемых окислителей обладает значительно более отрицательными потенциалами и не может окислить золото.

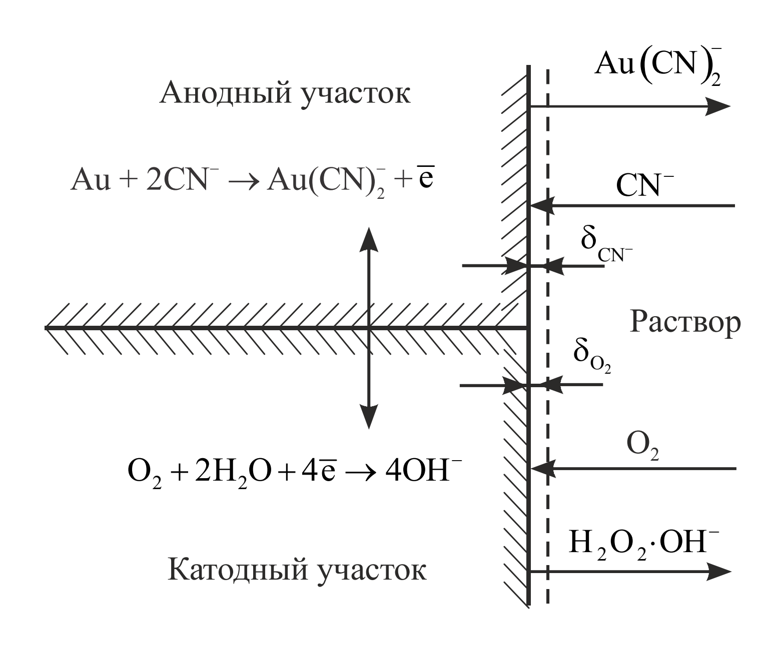


Рисунок 4.2 – Электрохимический механизм растворения золота в цианистом растворе

Цианистые растворы имеют щелочной характер. В щелочной среде наиболее доступный и распространенный в гидрометаллургии окислитель – кислород, который имеет окислительный потенциал, значительно уступающий потенциалу золота (φ_0 = +0,4 В)

$$O_2 + 2H_2O + 4\bar{e} \rightarrow 4OH^- . \tag{4.2}$$

Окислительные потенциалы кислорода при его восстановлении до пероксида (перекиси) водорода (φ_0 = –0,15 В)

$$O_2 + 2H_2O + 2\bar{e} \rightarrow H_2O_2 + 2OH^- \tag{4.3}$$

и пероксида водорода при его восстановлении до гидроксильных ионов (φ_0= +0,95 В)

$$H_2O_2 + 2\overline{e} \rightarrow 2OH^-, \qquad (4.4)$$

также недостаточны для окисления металлического золота и перевода его в раствор в виде катиона Au.

Но, как следует из уравнения Нернста, потенциал металла в растворе его соли зависит от активности ионов этого металла

$$\varphi = \varphi_0 + (RT / nF)\ln\left(aME^{+n}\right), \qquad (4.5)$$

где φ - потенциал металла в растворе его соли, В;
φ_0 - стандартный потенциал металла, В;
R – универсальная газовая постоянная, R = 8,314 Дж/(моль·К);
T - температура, К;
n - число электронов, принимающих участие в реакции;
F - число Фарадея, F = 96500 Кл/моль;
aME^{+n} - активность катионов металла в растворе.

Подставив постоянные и перейдя от натуральных логарифмов к десятичным, получим для золота при 25 °C

$$\varphi = 1{,}88 + 0{,}059\lg\left(aAu^+\right). \qquad (4.6)$$

Последнее уравнение показывает, что потенциал золота можно снизить, уменьшая активность ионов Au^+ в растворе. Это обстоятельство и лежит в основе процесса растворения золота в цианистых растворах. Ионы Au^+ образуют с ионами CN^- очень прочный комплекс $[Au(CN)_2]^-$, равновесие диссоциации которого,

$$\left[Au(CN)_2\right]^- \leftrightarrow Au^+ + 2CN^-, \qquad (4.7)$$

сильно сдвинуто влево и характеризуется весьма малой величиной константы диссоциации ($1{,}1 \cdot 10^{-41}$). Поэтому в присутствии ионов CN^- активность ионов Au^+ резко уменьшается. При этом резко уменьшается и окислительный потенциал золота ($\varphi_0 = -0{,}54$ В).

Таким образом, связывая катионы Au^+ в прочный комплекс, ионы цианида резко снижают окислительный потенциал золота и, тем самым, создают термодинамические предпосылки для его окисления кислородом и перевода в раствор в форме комплексного аниона $[Au(CN)_2]^-$.

Нетрудно показать, что подобный результат получается и в случае растворения металлического серебра. Действительно, поскольку потенциал окисления серебра

$$Ag - \overline{e} \rightarrow Ag^{+} \quad (4.8)$$

также сравнительно высок (φ_0 = +0,8В), а катион Ag^{+} образует с ионом CN^{-} довольно прочный комплекс $[Au(CN)_2]^{-}$, равновесие диссоциации которого

$$\left[Au\left(CN\right)_2\right]^{-} \leftrightarrow Au^{+} + 2CN^{-} \quad (4.9)$$

также резко сдвинуто влево (константа диссоциации равна $1{,}8 \cdot 10^{-19}$), резко снижается и окислительный потенциал серебра (φ_0 = –0,31 В).

Следовательно, анодный процесс - окисление золота - состоит из двух стадий

$$1)\ Au - \overline{e} \rightarrow Au^{+}; \quad (4.10)$$

$$2)\ Au^{+} + 2CN^{-} \rightarrow \left[Au\left(CN\right)_2\right]^{-}. \quad (4.11)$$

Суммарно анодная реакция запишется так

$$Au + 2CN^{-} - \overline{e} \rightarrow \left[Au\left(CN\right)_2\right]^{-}. \quad (4.12)$$

Катодный процесс. В результате высвобождения на аноде за счет протекания окислительных процессов избыточных электронов на катодных участках восстанавливается кислород, растворенный в воде, т.е. образуется кислородный электрод.

Процесс на катоде протекает в две стадии:

• атомизация кислорода и его восстановление до иона O^{-2}

$$O_2 \rightarrow 2[O]; \quad [O] + 2\overline{e} \rightarrow O^{-2}; \quad (4.13)$$

• взаимодействие иона O^{-2} с водой и образование гидроксила

$$O^{-2} + H_2O \rightarrow 2OH^{-}. \quad (4.14)$$

Восстановление кислорода может идти и с образованием в качестве промежуточного продукта реакции аниона пероксида (перекиси) водорода

$$2[O] + 2\overline{e} \rightarrow O^{-2}; \qquad (4.15)$$

$$2H_2O + O^{-2} \rightarrow H_2O_2 + 2OH^-. \qquad (4.16)$$

В дальнейшем происходит восстановление этого промежуточного продукта

$$O^{-2} + 2\overline{e} + 2O^{-2} \qquad (4.17)$$

с образованием гидроксильных ионов

$$O^{-2} + H_2O = 2OH^-. \qquad (4.18)$$

Таким образом, процесс растворения золота может успешно идти лишь при условии катодной кислородной деполяризации (ассимиляции появившихся избыточных электронов). Если деполяризации нет, растворение золота замедляется и даже прекращается. Доказательством последнего может служить то, что золото практически не растворяется после израсходования кислорода, содержащегося в растворе. Растворы цианистых щелочей, приготовленные на прокипяченной воде (из которой удален кислород), растворяют золото в весьма ограниченном количестве.

Влияние кислородной деполяризации на растворение золота в цианистых растворах может быть доказано экспериментально (рис. 4.3) [10, 25].

В два отделения ванны с пористой перегородкой налит раствор цианистой соли, в который опущены пластинка золота и пирит, замкнутые внешней цепью; в цепь включен гальванометр. В замкнутой цепи в растворе ток течет от золота к пириту, а во внешней цепи - в обратном направлении. В момент замыкания цепи стрелка гальванометра быстро отклоняется от нулевого положения, затем возвращается к нему сначала быстро, а затем медленно и, наконец, останавливается, немного не достигнув нулевого положения. Если ввести в отделение ванны, в котором подвешен пирит, трубку с загнутым концом и

пропускать через нее кислород, то последний, омывая поверхность пирита, будет производить деполяризацию. В результате деполяризации стрелка гальванометра быстро возвратится к положению, близкому к началу замыкания, и останется там столько времени, сколько будет продуваться кислород.

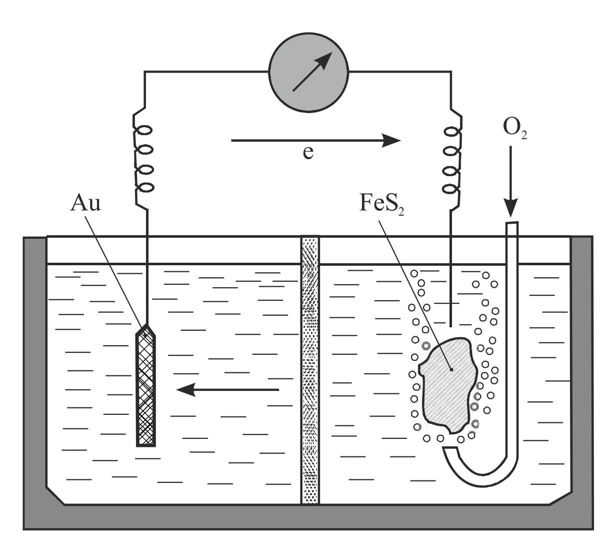


Рисунок 4.3 – Деполяризация катода при растворении золота

Последнее указывает на то, что кислород в процессе растворения золота производит деполяризацию на поверхности того компонента, который образует пару с анодными участками поверхности золота. На поверхности золотого электрода происходит освобождение электронов в результате протекающего здесь окисления золота с образованием комплексного аниона $Au(CN)^{-2}$. Для устойчивого течения процесса необходим деполяризатор, поглощающий эти ионы, в роли которого и выступает кислород, восстанавливающийся на поверхности пирита до гидроксила.

Роль кислорода в заводской практике цианирования велика. Кислород растворяется в растворах особенно интенсивно при прохождении ими таких аппаратов, как агитаторы (чаны) для выщелачивания пульпы и насосы для перекачивания пульпы. Так, содержание кислорода в рабочих цианистых растворах обычно находится в пределах 8,5…2,0 мг/л.

В момент осаждения золота и серебра цинком (после деаэрации растворов) содержание кислорода составляет лишь десятые доли миллиграмма в литре.

Таким образом, при суммировании процессов, протекающих при работе короткозамкнутых микрогальванических пар, уравнение растворения золота (серебра) в цианистых растворах представляется в следующем виде

$$2Au + 4NaCN + H_2O_2 = 2NaAu(CN)_2 + 2NaOH\,. \qquad (4.19)$$

Минералы, представленные окисленной формой металлов, легко поддается растворению, если в результате реакции с растворителем металл становится составляющей частью аниона или катиона, образующих легко растворимые соединения.

Примером растворения минерала, в котором металл присутствует в окисленной (ионизированной) форме, является растворение кераргирита (роговое серебро), представляющего собой хлористое серебро.

В природе хлористое серебро встречается как самостоятельный минерал, так и в виде оболочек на самородном золоте. Последние были обнаружены как в окисленных рудах, образующих железные шляпы, так и в меньшей степени в сульфидных рудах. Кроме того, хлористое серебро присутствует в продуктах хлорирующего обжига концентратов и руд.

Быстро протекающая реакция растворения хлористого серебра характеризуется значительной свободной энергией образования комплексного малодиссоциированного аниона

$$AgCl^- + 2CN^- = \left[Ag(CN)_2\right]^- + Cl^-\,. \qquad (4.20)$$

При растворении хлорида серебра в других растворителях образуется комплексное соединение, серебро которого переходит в анион (при растворении в поваренной соли или гипосульфите) или в катион (при растворении в аммиаке).

Аналогичной реакцией извлечения серебра является реакция растворения аргентита (серебряного блеска) в цианистом растворе:

$$Ag_2S + 4CN^- = 2\left[(CN)_2\right]^- + S^{-2}\,. \qquad (4.21)$$

Минералы сложной структуры - теллуриды, селениды, арсениды имеют кристаллические решетки с ионными, ковалентными и метал-

лическими видами связей. Теллуриды золота и серебра имеют довольно сложную структуру и растворение их происходит при участии трех веществ, необходимых для разложения теллурида, с образованием растворимых соединений

$$2AuTe_2 + 4CN^- + 6OH^- + 4{,}5O_2 = 2\left[Au\left(CN\right)_2\right]^- + 4TeO_3^{-2} + 3H_2O. \quad (4.22)$$

Извлечение золота и серебра при выщелачивании руд цианистыми растворами зависит от ряда факторов. Основным из них является вид связи золота с рудными и породообразующими компонентами (рис. 4.4).

Руды содержат золото в четырех основных формах [1, 2, 21]:

• свободное;

• в ассоциации с рудными минералами (сростки);

• тонко вкрапленное в минерал, главным образом, в кварц и сульфиды;

• покрытое поверхностными пленками («золото в рубашке»).

Процесс цианирования считается стандартным, если:

• содержание золота в отвальных хвостах цианирования не превышает 0,5…1,0 г/т, а извлечение его в растворы составляет 90 % и выше;

• достаточная степень измельчения руды перед цианированием - до крупности 80…90 % класса –0,074 мм;

• расход цианида не превышает 0,5…1,0 кг/т руды;

• достаточно полное извлечение золота в растворы достигается в обычных аппаратах-агитаторах пневматического и пневмомеханического типа;

• осаждение золота из растворов, получаемых в процессе выщелачивания, проводят цементацией цинком (извлечение золота не ниже 95…97 %);

• цианистые рудные пульпы относительно легко сгущаются и фильтруются.

Перечисленным требованиям обычно удовлетворяют кварцевые золотосодержащие руды с небольшим содержанием сульфидных и окисленных минералов железа при наличии золота преимущественно в свободном состоянии. Вклад в низкое извлечение золота при использовании стандартного цианистого процесса вносят:

• сорбционно-активные составляющие руды и почв;

• депрессоры (подавители) растворения;

• поглотители цианида, кислорода и др.

Золотосодержащие руды и концентраты, обработка которых в обычных условиях цианистого процесса (в сочетании с гравитационными и амальгамационными методами извлечения крупного золота) не обеспечивает достаточно высокого извлечения золота или сопровождается повышенными затратами на отдельные технологические операции (измельчение, цианирование, обезвоживание, осаждение золота из растворов и т.д.), называют упорными.

Таким образом, к упорным рудам следует отнести:

• глинистые;

• углистые;

• сурьмянистые;

• сульфидные (высокоупорные) и другие, переработка которых требует дополнительных специальных приемов.

Иногда руды, представляющие упорный материал для цианирования, легко подвергаются обогащению. Так, например, золото, ассоциированное с сульфидами, может быть достаточно полно извлечено

из руды методом флотации. Медленно растворяющееся в цианиде крупное золото, а также золото, покрытое поверхностными пленками, хорошо извлекается в гравитационные концентраты.

Комбинация гравитационного и флотационного обогащения сложных по составу золотосодержащих руд нередко позволяет получать отвальные хвосты и относительно богатые по золоту концентраты. Однако высокие технологические показатели, достигаемые в процессе обогащения золотосодержащих руд, еще не дают основания исключать их из числа упорных. Компоненты, содержащиеся в исходных рудах и способствующие нарушению процесса цианирования, в подавляющем большинстве переходят вместе с золотом в концентраты.

Концентраты как бы «наследуют» упорность руд, представляя, однако, более удобный объект для последующей переработки из-за меньшего объема.

Упорные сульфидные руды могут также перерабатываться совместно с медными и свинцовыми рудами и концентратами с последующим извлечением их известными способами из медных шламов медного производства или золотосеребряного сплава (металл Доре) свинцового производства.

Возможны два подхода к решению проблемы переработки упорного золоторудного сырья.

Первый из них предполагает сохранение цианистого процесса в качестве основного метода получения товарной золотосодержащей продукции. Обеспечение показателей извлечения золота в данном случае достигается за счет включения в технологическую схему дополнительных операций или использования специальных приемов цианирования, целью которых является снижение до минимума величины физической или химической депрессии золота.

Другим альтернативным подходом к решению проблемы является замена цианида другими растворителями, по отношению к которым упорность руды (концентрата) проявляется меньше.

Для кондиционирования (обогащения) золотосодержащих упорных руд, в основном арсенопиритных, разработаны различные методы, часть из которых нашла промышленное применение.

4.2 Кинетика выщелачивания благородных металлов из руд

Выщелачиванием называется процесс растворения одного или нескольких компонентов из массы твердых частиц в жидком растворителе. Скорость выщелачивания в гидрометаллургическом процессе определяется факторами, влияющими на растворение в гетерогенной системе, образованной раствором и измельченной рудой [11, 39]. В слое раствора, прилегающего к растворяющейся частице, концентрация растворителя значительно уменьшается вследствие химической реакции растворения. Недостаток пополняется за счет притока растворителя из окружающего объема раствора. Перенос растворителя к пунктам, где он расходуется, и равномерное распределение продуктов реакции по всей массе раствора происходят за счет двух последовательно воздействующих факторов.

Первым из них является конвекция. Движение жидкости возникает в результате работы мешалки, просачивания через слой руды или вследствие разности температур, что способствует выравниванию концентрации растворителя во всем объеме раствора. Выравнивание концентрации раствора за счет конвекции происходит довольно быстро.

Вторым фактором является диффузия, определяющая в условиях растворения скорость проникновения вещества через диффузионный слой, окружающий тонкой пленкой поверхность растворяющегося тела. Скорость диффузии обычно значительно меньше скорости конвекции, поэтому скорость диффузии в пограничном слое неизбежно лимитирует скорость растворения, если скорость химического процесса, происходящего при растворении, намного больше по сравнению с диффузией.

Для характеристики влияния физических условий на выщелачивание необходимо знать, от чего зависит скорость реакции растворения: от диффузии растворителя в окружающей среде - диффузионная область реакции или от скорости химического взаимодействия реагента с веществом минерала - кинетическая область реакции.

Так как скорость диффузии обычно меньше скорости конвекции и скорости химического акта, то диффузия является контролирую-

щим фактором и реакции, протекающие при гидрометаллургическом извлечении металла, находятся в диффузионной области.

Если при выщелачивании металла необходимо более одного вещества, то при реакции, протекающей в диффузионной области, определяющим фактором является скорость диффузии того вещества, которое в данных условиях лимитирует реакцию (низкая концентрация, малая скорость диффузии).

Механизм растворения зерен твердых частиц в жидком растворителе можно представить следующим образом. Вначале растворитель подводится к поверхности зерна, как с внешней, так и с внутренней стороны (через поры, капилляры и др.). Затем на границе раздела двух фаз - твердой и жидкой - происходит процесс химического взаимодействия. При этом из твердого вещества образуется новое химическое соединение, которое начинает растворяться. Поверхностный слой раствора постепенно обогащается этим веществом, вследствие чего понижается скорость растворения. По мере приближения поверхностного слоя к насыщению дальнейшее растворение прекратилось бы, если бы насыщенный раствор не диффундировал в растворитель. В результате диффузии растворителя из объема раствора он достигает поверхности и действует на следующий слой твердого вещества.

При растворении драгоценных металлов часть вещества не растворяется и образует пористую пленку, что создают дополнительное сопротивление для подвода растворителя и отвода насыщенного раствора.

Диффузионную теорию растворения твердых частиц разработал Нернст, она подтверждена и другими исследователями. Согласно ей, химическая реакция на границе раздела фаз протекает быстро. Скорость растворения определяется скоростью диффузии растворителя через постоянный тонкий слой (около 20…40 мкм) насыщенного раствора - диффузионный слой. За пределами этого слоя концентрация раствора остается постоянной за счет перемешивания пульпы.

Таким образом, скорость растворения определяется следующей зависимостью

$$\frac{dM}{dt} = \frac{Д}{\delta}(C_н - C_t) \cdot S, \qquad (4.23)$$

где M - количество растворившегося вещества, кг/с;
Д - коэффициент диффузии, $м^2/с$;
δ - толщина диффузионного слоя, м;
S - поверхность твердого тела, $м^2$;
$C_н$ - концентрация насыщенного раствора вещества, $кг/м^3$;
C_t - концентрация вещества в растворе в момент времени t, $кг/м^3$.

Эта теория не объясняет влияния примесей на скорость растворения (одни замедляют, другие ускоряют) и физическое состояние поверхности.

В каждом конкретном случае скорость растворения зависит от коэффициента диффузии Д, который прямо пропорционален температуре раствора и зависит от вязкости раствора. Чем больше толщина диффузионного слоя, тем меньше скорость растворения.

Чем больше поверхность твердого тела (мельче зерна), тем больше скорость растворения. Однако в случае применения при переработке сульфидных руд и концентратов окислительного обжига огарок, поступающий на выщелачивание, не измельчается (за исключением комков), так как при слишком мелком материале образуется много шлама, повышающего вязкость пульпы, что затрудняет сгущение пульпы и ее фильтрацию.

Скорость растворения зависит также от движущей силы растворения ($C_н$–C_t): если концентрация цианистого комплекса благородного металла в растворе в данный момент времени равна нулю (чистый растворитель), скорость растворения будет максимальной, если она равна его концентрации насыщения, скорость растворения будет равна нулю.

4.3 Взаимодействие компонентов руды с цианистыми растворами

Минералогический состав руд, содержащих золото, отличается большим разнообразием, в том числе:

• относительно инертные минералы (кварц, силикаты, оксиды железа), практически не взаимодействующие с цианистыми растворами;

• минералы, активно реагирующие с цианидом и растворенным кислородом.

Протекающие при этом побочные реакции повышают расход реагентов, в некоторых случаях снижают или замедляют извлечение золота в цианистый раствор, а продукты этих реакций вызывают, как правило, осложнения при выполнении последующей операции осаждения золота цинком.

Поэтому вещественный состав золотосодержащих руд является одним из основных факторов, определяющих показатели цианистого процесса.

Среди большого числа минералов, встречающихся в золотых рудах и сильно влияющих на процесс цианирования, особое место занимают минералы железа, меди, сурьмы, мышьяка. Заметно, хотя и значительно меньше, могут влиять минералы цинка, ртути, свинца и некоторые другие.

Минералы железа в тех или иных количествах всегда входят в состав золотых руд.

Окисленные минералы железа, такие как гематит Fe_2O_3, магнетит $Fe(Fe_2O_4)$, гётит FeOH, сидерит $FeCO_3$, и др., практически не взаимодействуют с цианистыми растворами и не оказывают вредного влияния при цианировании.

Сульфидные минералы железа – пирит (серный колчедан, железный колчедан) FeS_2, марказит (лучистый колчедан) FeS_2 и пирротин $Fe_{(1-x)}S$ (где x=0…0,2) - претерпевают заметные, а иногда и существенные превращения в процессе цианирования, вызывая тем самым ряд нежелательных явлений. Степень превращения этих минералов зависит от индивидуальных особенностей того или иного сульфида, размера его частиц и условий цианирования.

Особенность поведения сульфидных соединений железа при цианировании состоит в том, что цианистые растворы взаимодействуют не столько с самими сульфидами, сколько с продуктами их окисления.

По скорости окисления сульфиды железа, входящие в состав золотых руд, условно подразделяют на медленно окисляющиеся колчеданы и быстро окисляющиеся.

К медленно окисляющимся колчеданам относится большинство разновидностей пирита, имеющих плотную крупнокристаллическую структуру. Отличаясь очень малой скоростью окисления, эти колчеданы почти не изменяются в процессе выполнения всех технологических операций, включая измельчение и цианирование. Извлечение золота из руд этого типа обычно не вызывает затруднений.

К быстро окисляющимся колчеданам относятся руды, содержащие мелкозернистые и рыхлые разновидности сульфидов железа, главным образом пирротины и отчасти марказит. В некоторых довольно редких случаях к ним относятся и руды, содержащие мелкокристаллические разновидности пирита. Быстро окисляющиеся колчеданы характеризуются высокой скоростью окисления и поэтому претерпевают значительные превращения при добыче, транспортировании, хранении и особенно измельчении и цианировании руды. Переработка таких руд, если не принимать специальных мер, сопровождается повышенным расходом цианида и пониженным извлечением золота. В присутствии влаги происходит поверхностное окисление пирротина, марказита и пирита кислородом воздуха

$$2FeS + O_2 + 4H^+ = 2Fe^{+2} + 2S + 2H_2O\,; \qquad (4.24)$$

$$2FeS_2 + 7O_2 + 2H_2O = 2Fe^{+2} + 4SO_4^{-2} + 4H^+\,. \qquad (4.25)$$

Образующийся сульфат диоксида железа подвергается дальнейшему окислению до сульфата оксида

$$4Fe^{+2} + O_2 + 4H^+ = 4Fe^{+3} + 2H_2O\,. \qquad (4.26)$$

Последний, гидролизуясь, дает нерастворимый основной сульфат

$$4Fe^{+3} + 5H_2O + SO_4^{-2} = 2Fe_2O_3 \cdot SO_3 + 10H^+\,, \qquad (4.27)$$

переходящий далее в гидроксид железа

$$2Fe_2O_3 \cdot SO_3 + 7H_2O = 4Fe(OH)_3 + 2H^+ + SO_4^{-2}\,. \qquad (4.28)$$

Равновесие последних двух реакций сдвигается вправо при повышении pH раствора.

Схематично поведение сульфидов железа во влажной среде (до цианирования) можно представить следующим образом

$$(FeS_2)\cdot FeS + O_2 \rightarrow (S,SO_4^{-2}) \rightarrow FeSO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + H^+ . \quad (4.29)$$

Эти реакции получают развитие уже в момент добычи руды и продолжаются при ее транспортировании и хранении. При измельчении руды в присутствии воды и кислорода скорость этих процессов сильно возрастает вследствие резкого увеличения поверхности сульфидных частиц.

Поэтому руда, поступающая на цианирование, наряду с исходными сульфидами содержит некоторое количество продуктов их разложения - элементарную серу, сульфаты двух- и трехвалентного железа, основной сульфат и гидроксид трехвалентного железа. Хотя относительное количество этих продуктов невелико, роль их при цианировании весьма существенна, они вызывают высокий расход цианида.

Следует заметить, что все указанные продукты окисления встречаются в лежалых хвостах, в отвалах и железо в них нередко может присутствовать в форме соединений диоксида.

Аналогичный процесс окисления сульфидных руд происходит и в самом месторождении.

В процессе цианирования элементарная сера, реагируя с цианидом, дает роданид

$$S + CN^- = CNS^- . \quad (4.30)$$

Часть серы может окисляться с образованием тиосульфата

$$2S + 2OH^+ + O_2 = S_2O_3^{-2} + H_2O . \quad (4.31)$$

При недостатке защитной щелочи в растворах кислота, образующаяся при окислении марказита (пирита) и гидролизе сульфата трехвалентного железа, разлагает цианид с выделением летучей синильной кислоты

$$H^+ + CN^- = HCN , \quad (4.32)$$

что вызывает повышенные потери цианида и недопустимое загрязнение окружающей среды.

В щелочных цианистых растворах соединения диоксида железа переходят в его гидроксид

$$Fe^{+2} + 2OH^{-} = Fe(OH)_2, \tag{4.33}$$

который в присутствии ионов CN^{-} образует не растворимое в воде цианистое железо

$$Fe(OH)_2 + 2CN^{-} = Fe(CN)_2 + 2OH^{-}. \tag{4.34}$$

Белый осадок $Fe(CN)_2$ растворяется в избытке цианида, давая железисто-синеродистую соль

$$Fe(CN)_2 + 4CN^{-} = [Fe(CN)_6]^{-4}. \tag{4.35}$$

Если, однако, концентрация защитной щелочи недостаточна, в цианистом растворе могут присутствовать ионы Fe^{+2}. В этом случае образуется голубовато-белый осадок железистосинеродистой соли диоксида железа (Fe^{+2})

$$2Na^{+} + Fe^{+2} + [Fe(CN)_6]^{-4} = Na_2Fe[Fe(CN)_6]. \tag{4.36}$$

При окислении растворенным кислородом эта соль переходит в так называемую берлинскую лазурь - тонкий осадок интенсивного синего цвета, представляющий собой железисто-синеродистую соль $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ оксидного железа (Fe^{+3})

$$4Na_2Fe[Fe(CN)6] + O_2 + 2H_2O = Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + [Fe(CN)_6]^{-4} + 4OH^{-} + 8Na^{+}. \tag{4.37}$$

Берлинская лазурь может образовываться также при непосредственном взаимодействии катионов Fe^{+3} (при недостатке защитной щелочи) и анионов железисто-синеродистой кислоты

$$4Fe^{+3} + 3[Fe(CN)_6]^{-4} = Fe_4[Fe(CN)_6]_3. \tag{4.38}$$

Таким образом, появление синей окраски у цианистых растворов указывает на недостаточную концентрацию защитной щелочи. В

этом случае для уменьшения потерь цианида за счет его гидролиза в раствор необходимо добавить известь.

В щелочных растворах берлинская лазурь разлагается

$$[Fe(CN)_6]_3 + 12OH^- = 3[Fe(CN)_6]^{-4} + 4Fe(OH)_3 \qquad (4.39)$$

и синий цвет исчезает.

Схематично поведение соединений железа при цианировании руды можно представить так

$$\begin{aligned} &FeS + O_2 \rightarrow FeSO_4 + H_2O \rightarrow Fe(OH)_2 + 2CN^- \rightarrow Fe(CN)_2 + 4CN^- \rightarrow \\ &\rightarrow [Fe(CN)_6]^{-4} \rightarrow 2Na^+ + Fe^{+2} + [Fe(CN)_6]_4 \rightarrow Na_2Fe[Fe(CN)] \rightarrow \text{окисление} \rightarrow \\ &\rightarrow Fe^{+2} \rightarrow Fe^{+3} \rightarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \rightarrow \text{добавка OH (извести)} \rightarrow \\ &\rightarrow 3[Fe(CN)_6]^{-4} + 4Fe(OH)_3 \rightarrow \text{синий цвет исчезает.} \end{aligned} \qquad (4.40)$$

В защитной щелочи и цианиде одновременно с описанными выше реакциями продолжают идти процессы дальнейшего разложения сульфидов железа, которые отличаются от предыдущих реакций. Окисление сульфидов железа в щелочных цианистых растворах протекает значительно интенсивнее, чем в воде, и сопровождается большим расходом цианида и кислорода.

В упрощенном виде процесс окисления сернистого железа происходит по реакции

$$4FeS + 2O_2 + 4CN^- + 4H_2O = 4CNS^- + 4Fe(OH)_2. \qquad (4.41)$$

Кроме того, возможно непосредственное взаимодействие сульфидов с цианидом и щелочью

$$FeS_2 + CN^- = FeS + CNS^-; \qquad (4.42)$$

$$FeS + 6CN^- = [Fe(CN)_6]^{-4} + S^{-2}; \qquad (4.43)$$

$$FeS + 2OH^- = Fe(OH)_2 + S^{-2}; \qquad (4.44)$$

$$Fe(OH)_2 + 6CN^- = [Fe(CN)_6]^{-4} + 2OH^-. \qquad (4.45)$$

Роданистые соединения накапливаются в растворе; анионы S^{-2} частично переходят в анионы CNS^-; S_2O_3; SO_4^{-2}

$$2S^{-2} + 2O_2 + H_2O = S_2O_3^{-2} + 2OH^- ; \qquad (4.46)$$

$$S_2O_3^{-2} + 2O_2 + 2OH^- = 2SO_4^{-2} + H_2O ; \qquad (4.47)$$

$$2S^{-2} + 2CN^- + O_2 + 2H_2O = 2CNS^- + 4OH^- , \qquad (4.48)$$

а частично остаются в растворе без изменения.

В действительности процесс взаимодействия сульфидных соединений железа с цианистыми растворами значительно сложнее. Об этом свидетельствует, в частности, появление в растворе сульфит-ионов SO_3^{-2}, полисульфидов S_n^{-2}, политионатов S_xO_6, и т.д. В результате протекания этих процессов ионный состав цианистых растворов становится очень сложным.

Некоторые из присутствующих ионов, такие как SO_4^{-2}, $S_2O_3^{-2}$, CNS^-, $Fe(CN)_6^{-4}$, не оказывают заметного влияния на растворение золота. Ионы SO_3^{-2} связывают избыточную серу пирита, марказита и пирротина в относительно безвредные ионы тиосульфата

$$2FeS_2 + 2SO_4^{-2} = 2FeS + 2S_2O_3^{-2} + O_2 , \qquad (4.49)$$

дают при цианировании положительный эффект. Напротив, ионы S^{-2} снижают скорость растворения золота и затрудняют его последующее осаждение цинком. Поэтому присутствие их в цианистых растворах крайне нежелательно.

Железо в форме листового материала или в виде других изделий практически не взаимодействуют с цианистыми растворами, так как поверхность железа покрыта пленкой оксидов. Тонкоизмельченное металлическое железо, попавшее в руду вследствие изнашивания рабочих частей дробильной аппаратуры, стальных шаров, стержней и т.д., составляет обычно от 0,5 до 2,5 кг/т руды. Оно медленно взаимодействует с цианистыми щелочными растворами, так как при измельчении руды в растворе обнажается свежая поверхность железа. Вследствие этого повышается расход цианида и в некоторых случаях из-за понижения концентрации кислорода в растворе может понизиться и количество извлекаемого золота. В результате протекания многочисленных побочных реакций цианирование быстро окисляю-

щихся колчеданов встречает значительные трудности, главными из которых являются:

• уменьшение полноты и скорости извлечения золота вследствие сильного снижения концентрации кислорода в цианистых растворах (иногда 2…3 вместо 7…8 мг/л) и накопление в них сульфидов щелочных и щелочноземельных металлов;

• повышенный расход цианида, связанный, в основном, с бесполезным переводом его в роданистые и железисто-синеродистые соли.

Для устранения этих трудностей в практике цианирования быстро окисляющихся колчеданов применяют аэрацию руды в щелочном растворе перед цианированием. Этот прием основан на том, что при аэрации в щелочном растворе, не содержащем цианида, сульфиды железа окисляются с образованием гидроксида железа $Fe(OH)_3$, который в отличие от гидроксида и сульфата закисного железа Fe^{+2} не взаимодействует с цианидом. Образуя на поверхности сульфидных частиц пленку, гидроксид оксидного железа Fe^{+3} в значительной степени предотвращает дальнейшее взаимодействие сульфидов с цианистыми растворами

$$4FeS + 9O_2 + 8OH^- + 2H_2O = 4Fe(OH)_3 + 4SO_4^{-2}. \qquad (4.50)$$

По этим причинам концентрация кислорода в цианистых растворах возрастает при соответствующем увеличении скорости растворения золота. Одновременно уменьшается расход цианида.

Аэрация пульпы при цианировании повышает концентрацию кислорода в растворе и, следовательно, увеличивает скорость растворения золота. При увеличении концентрации кислорода в растворе снижается концентрация роданистых солей и сокращается расход цианида. Введение в цианируемую пульпу глета (хорошо растворяется в цианидах) или растворимых солей свинца применяют с целью перевода растворимых сульфидов щелочных металлов в нерастворимый сульфид свинца, например

$$Na_2PbO_2 + Na_2S + 2H_2O = PbS + 4NaOH. \qquad (4.51)$$

Применение этих методов хотя и не устраняет полностью всех затруднений, возникающих при цианировании быстро окисляющихся

колчеданов, но все же позволяет осуществлять процесс с приемлемыми технологическими показателями.

Минералы меди нередко присутствуют в золотосодержащих рудах в тех или иных количествах. Эти минералы, активно взаимодействуя с цианистыми растворами, являются причиной больших потерь цианида вследствие образования комплексных цианистых соединений меди.

Металлическая медь и все окисленные минералы (за исключением хризоколлы $CuSiO_3 \cdot 2H_2O$): азурит $2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$, малахит $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$, куприт Cu_2O - довольно полно (85…95 %) и быстро растворяются в цианистых растворах с образованием комплекса $[Cu(CN)_3]^{-2}$

$$4Cu + 12CN^- + O_2 + 2H_2O = 4\left[Cu(CN)3\right]^{-2} + 4OH^- . \tag{4.52}$$

Медь способна окисляться даже водой без кислорода (в отличие от золота, серебра)

$$2Cu + 6CN^- + 2H_2O = 2\left[Cu(CN)_3\right]^{-2} + 2OH^- + H_2 ; \tag{4.53}$$

$$2Cu(OH)_2 + 8NaCN = 2Na_2Cu(CN)_3 + 4NaOH + 2CN ; \tag{4.54}$$

$$2CuCO_3 + 8NaCN = 2Na_2Cu(CN)_3 + 2Na_2CO_3 + 2CN . \tag{4.55}$$

Особенностью последних двух реакций является восстановление меди в присутствии избытка цианида до одновалентной. Это происходит за счет окисления цианида, приводящего к образованию дициана $(CN)_2$. Сульфидные минералы: халькозин Cu_2S, ковеллин CuS, борнит Cu_5FeS_4, энаргит $3CuS \cdot As_2S_3$, тетраэдрит $4Cu_2S \cdot Sb_2S_3$ - также весьма полно (65…70 %), хотя и медленнее оксидных минералов, растворяются в цианистых растворах с образованием комплекса $[Cu(CNS)(CN)_3]^{-3}$. Халькопирит $CuFeS_2$ практически не растворяется в цианидах.

$$2Cu_2S + 6CN^- + H_2O + \tfrac{1}{2}O_2 = 2CuS + 2\left[Cu(CN)_3\right]^{-2} + 2OH^- ; \tag{4.56}$$

$$2CuS + 6CN^- + H_2O + \tfrac{1}{2}O_2 = 2\left[Cu(CN)_3\right]^{-2} + 2OH^- + 2S . \tag{4.57}$$

Элементарная сера в присутствии ионов CN- образует роданид-ион

$$S + CN^- = CNS^- . \qquad (4.58)$$

Последний, взаимодействуя с цианистым медным комплексом, образует более сложный цианисто-роданистый комплекс

$$\left[Cu(CN)_3\right]^{-2} + CNS^- = \left[Cu(CNS)\cdot(CN)_3\right]^{-3} . \qquad (4.59)$$

В результате такого весьма активного взаимодействия медных минералов с цианистыми растворами присутствие в золотосодержащей руде даже относительно небольшого количества меди (десятые доли процента) может вызвать столь большой расход цианида, что применение обычного процесса цианирования станет нерентабельным. Вместе с увеличением расхода цианида присутствие в рабочих растворах комплексных анионов меди сопровождается заметным уменьшением скорости растворения золота. Для извлечения золота из медистых руд прибегают к специальным методам переработки.

Характерно, что процесс взаимодействия минералов меди с цианистыми растворами резко замедляется при уменьшении концентрации цианида. Это иногда используют для извлечения золота из медистых руд, обрабатывая их слабыми цианистыми растворами, - метод обратного выщелачивания.

Минералы мышьяка и сурьмы часто встречаются в золотых рудах, некоторые из них создают большие трудности при цианировании. Мышьяк в золотых рудах обычно представлен сульфидными минералами - чаще всего арсенопиритом FeAsS, значительно реже аурипигментом As_2S_3 и реальгаром As_4S_4. Иногда встречаются скородит $FeAsO_4 \cdot 2H_2O$ и леллингит $FeAs_2$.

Сурьма обычно присутствует в виде антимонита (стибнита) Sb_2S_3, реже в виде окисленных минералов валентинита и сенармонтита Sb_2O_3, сервантита Sb_2O_4 и др.

Из всех перечисленных минералов наибольший вред при цианировании причиняют антимонит, аурипигмент и реальгар. Присутствие в руде даже небольшого количества этих минералов значительно по-

вышает расход цианида и, главное, резко снижает извлечение золота в цианистый раствор.

Отрицательное влияние этих минералов связано с особенностями их взаимодействия со щелочными цианистыми растворами. Не реагируя непосредственно с цианидом, антимонит и аурипигмент легко растворяются в щелочных растворах с образованием соответствующих окси- и тиосолей, например

$$Sb_2S_3 + 6OH^- = SbO_3^{-3} + SbS_3^{-3} + 3H_2O. \quad (4.60)$$

При образовании тиосоли она частично взаимодействует со щелочью, с образованием ионов SbO_3^{-3} и S^{-2}

$$Sb_2S_3 + 12OH^- = 2SbO_3^{-3} + 3S^{-3} + 6H_2O, \quad (4.61)$$

а частично разлагается, образуя роданид и оксисоль

$$Sb_2S_3 + 3CN^- + 3O_2 = 3CNS^- + 2SbO_3^{-3}. \quad (4.62)$$

Некоторое количество сульфидов сурьмы и мышьяка растворяется в образующейся сернистой щелочи

$$Sb_2S_3 + 3S^{-2} = 2SbS_3^{-3}. \quad (4.63)$$

Под действием растворенного кислорода анионы S^{-2} медленно превращаются в тиосульфат $S_2O_3^{-2}$, сульфат SO_4^{-2} и роданид CNS^- по ранее приведенным реакциям.

Арсениты в незначительной степени окисляются до арсенатов

$$2AsO_3^{-3} + O_2 = 2AsO_4^{-3}. \quad (4.64)$$

При разложении реальгара вначале происходит его окисление с образованием мышьяковистого ангидрида As_2O_3 и его сульфида As_2S_3

$$3As_4S_4 + 3O_2 = 2As_2O_3 + 4As_2S_3. \quad (4.65)$$

Оксид мышьяка As^{+3} растворяется в щелочи

$$As_2O_3 + 6OH^- = 2AsO_3^{-3} + 3H_2O, \quad (4.66)$$

а поведение As_2S_3 аналогично поведению Sb_2S_3.

В результате протекания этих реакций в цианистых растворах накапливаются продукты разложения сульфидов мышьяка и сурьмы, образующих на поверхности золота и серебра плотные тонкие пленки, препятствующие подводу к поверхности растворителя.

Следует отметить, что арсенопирит, являющийся одним из распространенных минералов золотых руд, в отличие от аурипигмента, реальгара и антимонита практически не разлагается в щелочных цианистых растворах и поэтому сам по себе не оказывает отрицательного влияния на извлечение золота при цианировании. Однако арсенопирит часто содержит тонкодисперсное золото, не вскрываемое даже при тонком измельчении. В этом случае используют иные методы переработки руд (как упорных), например, перед цианированием проводят окислительный обжиг руд (или концентратов, полученных из них) для разложения арсенопирита и удаления мышьяка в виде летучего триоксида. Для уменьшения вредного влияния на процесс цианирования руды сурьмянистых и мышьяковистых минералов следует:

• снизить до минимума концентрацию защитной щелочи;

• максимально быстро превращать вредные тиосоли и сульфид-ионы в относительно безвредные роданид-ионы введением в процесс растворимых солей азотнокислого или уксуснокислого свинца. Вместо указанных солей свинца можно применять более дешевый глет или окисленную свинцовую руду. Механизм ускорения сводится к тому, что свинец, образующий в щелочных растворах плюмбит-ион PbO_2^{-2}, связывает ионы S^{-2}, SbS_3^{-3}, AsS_3^{-3} в нерастворимый в воде сульфид

$$PbO_2^{-2} + S^{-2} + 2H_2O = PbS + 4OH^-; \qquad (4.67)$$

$$3PbO_2^{-2} + 2SbS_3 + 6H_2O = 3PbS + Sb_2S_3 + 12OH^-. \qquad (4.68)$$

Под действием кислорода сульфид свинца окисляется (очень слабо) в цианистом растворе, давая ионы CNS^- и PbO_2^{-2}

$$PbS + CN^- + ½O_2 + 2OH^- = CNS^- + PbO_2^{-2} + H_2O. \qquad (4.69)$$

Образующийся плюмбит-ион осаждает новое количество S^{-2}, SbS_3^{-3} и т.д. до полного перевода их в ионы CNS^-.

Минералы цинка сравнительно редко присутствуют в золотых рудах и обычно существенно не влияют на процесс цианирования.

Сфалерит ZnS медленно взаимодействует с цианистыми растворами по реакциям

$$ZnS + 4CN^{-} = [Zn(CN)_4]^{-2} + S^{-2}; \quad (4.70)$$

$$2ZnS + 10CN^{-} + O_2 + 2H_2O = 2[Zn(CN)_4]^{-2} + 2CNS^{-} + 4OH^{-}. \quad (4.71)$$

Значительно быстрее растворяются окисленные минералы - цинкит ZnO, смитсонит $ZnCO_3$ и др.

$$ZnO + 4CN^{-} + H_2O = [Zn(CN)_4]^{-2} + 2OH^{-}. \quad (4.72)$$

Минералы свинца часто присутствуют в золотых рудах. Галенит PbS, как было указано выше, очень слабо взаимодействует с цианистыми растворами, образуя плюмбит и роданит-ионы. Окисленные минералы растворяются значительно быстрее.

Небольшое количество свинца, находясь в растворе, действует положительно, уменьшая вредное действие растворимых сульфидов (мышьяка, сурьмы). В некоторых случаях это обстоятельство используют на практике, добавляя к цианируемой руде небольшое количество глета или окисленной свинцовой руды.

Минералы ртути, такие как киноварь HgS, колорадоит HgTe и др., иногда входят в состав золотых руд. При цианировании хвостов амальгамации возможно присутствие некоторого количества металлической ртути, которая уносится из амальгамационных аппаратов и продуктов ее окисления.

Оксид ртути HgO хорошо растворяется в цианистых растворах

$$HgO + 4CN^{-} + H_2O = [Hg(CN)_4]^{-2} + 2OH^{-}. \quad (4.73)$$

Из оксида ртути HgO и хлористой ртути HgCl в раствор переходит только половина металла

$$Hg_2O + 4CN^{-} + H_2O = [Hg(CN)_4]^{-2} + Hg + 2OH^{-}. \quad (4.74)$$

Металлическая ртуть в раствор переходит очень медленно

$$2Hg + O_2 + 8CN^{-} + 2H_2O = 2[Hg(CN)_4]^{-2} + 4OH^{-}. \quad (4.75)$$

Сернистая ртуть HgS растворяется очень медленно.

Присутствие небольшого количества ртути в цианистых растворах, подобно соединениям свинца, уменьшает вредное действие сернистых щелочей.

Взаимодействие цианистых растворов с рудными минералами не только повышает расход цианида, но и приводит к накоплению в растворах значительного количества примесей. При многократном использовании растворов концентрация примесей может достигнуть особенно больших величин.

Такое накопление примесей приводит к уменьшению растворяющей способности цианистых растворов по отношению к золоту и серебру. Снижение активности цианистых растворов вследствие накопления в них примесей называют утомляемостью цианистых растворов. При достижения некоторого предела примесей активность растворов не может быть восстановлена до первоначальной, несмотря на добавки свободного цианида.

Основная причина снижения активности грязных цианистых растворов - образование на поверхности металлов различного вида пленок, тормозящих процесс растворения. Пленки образуются как в результате химического взаимодействия примесей с поверхностью благородных металлов, так и вследствие адсорбции поверхностно-активных веществ, присутствующих в растворе. Характер и механизм образования пленок в присутствии находящихся в цианистых растворах комплексных анионов меди, цинка, железа и других металлов примерно одинаков: отрицательно заряженные анионы металла, такие как $[Zn(CN)_4]^{-2}$, $[Cu(CN)_4]^{-2}$, $[Fe(CN)6]^{-4}$ адсорбируются поверхностью золота и серебра и удерживаются во внешней обкладке и диффузионной части двойного слоя, образуя экран, тормозящий процесс растворения. Существенное значение, особенно при низких концентрациях цианида, имеет также образование фазовой пленки простого цианида - $CuCN$, $Zn(CN)_2$, $Fe(CN)_2$.

Образующиеся на поверхности металла пленки могут частично удаляться в результате механического воздействия (например, при трении частиц друг о друга или о стенки аппарата). Поэтому утомляемость цианистых растворов проявляется по-разному в зависимо-

сти от способа выщелачивания: наиболее сильно - в процессе перколяции, в меньшей степени - при агитации и особенно при выщелачивании в шаровых мельницах.

Восстановление активности цианистых растворов проводится путем периодического освежения раствора - сброса части раствора из оборота и замены ее чистым растворителем, а также регенерацией его с получением исходного цианида за счет разложения комплексных образований металлов.

4.4 Осаждение драгоценных металлов из цианистых растворов

Для выделения золота и серебра из цианистых растворов могут быть использованы следующие методы [12, 13]:

- осаждение цинком;
- осаждение алюминием;
- сорбция ионообменными смолами;
- сорбция активными углями;
- экстракция.

С начала развития цианистого процесса и до последнего времени основным и практически единственным методом осаждения благородных металлов из цианистых растворов является цементация цинком. В настоящее время этот метод сохраняет свое ведущее место в практике золотодобывающей промышленности.

Однако в последние годы все шире распространяется сорбционный метод, основанный на использовании ионообменных смол и активных углей. Возможности его весьма большие и следует ожидать, что со временем роль сорбционных методов значительно возрастет.

Процесс цементации благородных металлов алюминием представляет в основном исторический интерес; этот способ в течение некоторого времени применяли при цианировании серебряных руд.

Экстракционный метод находится пока в стадии изучения.

4.4.1 Осаждение благородных металлов методом цементации

Цементация - процесс, основанный на реакциях вытеснения из растворов более благородных металлов (более электроположительных) менее благородными (более электроотрицательными). Процесс

осаждения благородных металлов основан на разности нормальных потенциалов E_0 элементов в цианистых растворах, значения которые приведены в следующей табл. 4.1.

В ряду напряжений различных элементов потенциал цинка более отрицательный (E_0=–1,26), чем потенциалы золота (E_0= – 0,54) и серебра (E_0=–0,31). Поэтому металлический цинк легко вытесняет благородные металлы из цианистых растворов

$$2Au(CN)^{-2} + Zn = 2Au + Zn(CN)^{-2}. \tag{4.76}$$

Таблица 4.1 – Нормальные потенциалы элементов в цианистом растворе

Элемент	E_0, В	Элемент	E_0, В	Элемент	E_0, В
Al	–2,42	H_2	–0,83	Hg	–0,37
Fe	–1,50	Cd	–0,95	Ag	–0,31
Zn	–1,26	Pd	–0,71	O_2	–0,40
Cu	–1,15	Pt	–0,60		
Ni	–1,08	Au	–0,54		

Наряду с основными реакциями восстановления благородных металлов во время процесса цементации в значительной степени протекают также побочные реакции. Будучи сильным восстановителем, цинк может восстанавливать молекулы воды с выделением газообразного водорода- цементация водорода

$$2H^+ + 2\overline{e} = H_2; \tag{4.77}$$

$$2H_2O + 2\overline{e} = H_2 + 2OH^-. \tag{4.78}$$

Суммарно

$$Zn + 4CN^- + 2H_2O = Zn(CN)^{-2} + H_2 + 2OH^-. \tag{4.79}$$

В цианистых растворах, поступающих на осаждение благородных металлов, всегда присутствует некоторое количество растворенного кислорода. Обладая высоким окислительным потенциалом, кислород восстанавливается цинком с образованием гидроксильных ионов цементация кислорода

$$O_2 + 4\overline{e} = 2O^{-2}; \tag{4.80}$$

$$O_2 + 2H_2O + 4\overline{e} = 4OH^- . \qquad (4.81)$$

Суммарно:

$$2Zn + 8CN^- + O_2 + 2H_2O = 2Zn(CN)^{-2} + 4OH^- . \qquad (4.82)$$

Поэтому значительная часть металлического цинка при цементации расходуется бесполезно.

Теоретический расход цинка на осаждение золота по приведенной выше реакции составляет 0,19 г на 1 г золота. Практически же вследствие окисления цинка по побочным реакциям его расход в десятки раз выше теоретического.

Согласно современным представлениям, процесс цементации является электрохимическим и может быть описан работой короткозамкнутого микрогальванического элемента.

В металлическом цинке всегда присутствуют металлы-примеси, в том числе, как правило, металлы, более благородные по сравнению с цинком. При помещении такого цинка в электролит - раствор цианидов - замыкается вторая часть электрической цепи и микрогальваническая пара начинает работать. Анодом в этой паре будет служить более электроотрицательный элемент - цинк, а катодом - более электроположительный металл-примесь. На анодных участках будет происходить процесс окисления анода (растворимый анод), а на катодных участках - процесс восстановления золота, кислорода и воды в последовательности, определяемой потенциалом разряда конкретного катиона. Электроны при этом перетекают по металлу от анодных участков к катодным.

Таким образом, на электродах будут протекать следующие процессы

• анодный:

$$Zn - 2\overline{e} = Zn^{+2}; \qquad (4.83)$$

• катодный:

$$1) \begin{array}{l} Au(CN)^{-2} + \overline{e} = Au + 2CN^- \\ 2Au(CN)^{-2} + Zn = 2Au + Zn(CN)_4^{-2} \end{array}; \qquad (4.84)$$

$$2)\ \begin{matrix} 2H_2O + 2\overline{e} = H_2 + 2OH^- \\ Zn + 4CN^- + 2H_2O = Zn(CN)_4^{-2} + H_2 + 2OH^- \end{matrix}; \qquad (4.85)$$

$$3)\ \begin{matrix} O_2 + 2H_2O + 4\overline{e} = 4OH^- \\ Zn + 4CN^- + 2H_2O = Zn(CN)_4^{-2} + H_2 + 2OH^- \end{matrix}. \qquad (4.86)$$

Скорость осаждения золота ограничена скоростью диффузии анионов $[Au(CN)]^-$ к поверхности катодных участков. Поэтому для ускорения цементации применяются все методы, способствующие возрастанию скорости диффузии, к которым относятся:

1) увеличение катодной поверхности;

2) интенсивное перемешивание;

3) повышение температуры.

Увеличение катодной поверхности для повышения скорости осаждения золота возможно провести двумя путями:

• применением металлического цинка в виде тонкодисперсного порошка (пыли);

• предварительным освинцовыванием металлического цинка. Для этого металлический цинк обрабатывают раствором какой-либо растворимой соли свинца (уксусно- или азотнокислой). На поверхности цинка за счет цементации им образуется рыхлый губчатый осадок металлического свинца, имеющий очень большую удельную поверхность. Применение такого освинцованного цинка значительно ускоряет процесс осаждения. Такой прием повышения скорости осаждения широко используется на практике.

Интенсивное перемешивание дает при цементации двойной эффект. С одной стороны, оно приводит к увеличению скорости диффузии ионов $Au(CN)^{-2}$ к поверхности катодных участков и, следовательно, ускоряет осаждение золота; с другой - одновременно возрастает концентрация растворенного кислорода в цианистом растворе за счет его аэрации, вследствие чего увеличивается бесполезный расход цинка. Кроме того, при интенсивном перемешивании существует опасность отрыва пленок вытесненного золота от частиц металлического цинка. При отсутствии контакта золота с цинком стандартный потенциал золота сдвинется в положительную сторону (в результате

поляризации растворенным кислородом) и начнется обратное растворение вытесненного металла.

Поэтому на практике цианистые растворы перед осаждением из них благородных металлов в большинстве случаев подвергают операции деаэрации (удаление кислорода), а само осаждение осуществляется просачиванием обескислороженного раствора через слой дисперсного цинка. Это обеспечивает достаточно высокую скорость диффузии анионов $Au(CN)^{-2}$ к поверхности цинка и в то же время, благодаря сохранению структуры цементного осадка и отсутствию кислорода, сводится к минимуму возможность обратного растворения золота и сокращается расход цинка. Кроме того, в методе просачивания наиболее богатый по благородным металлам раствор соприкасается с наименее активным (отработанным) цинком, а раствор, все более обедняющийся по золоту по мере просачивания, вступает в контакт со все более свежим осадителем, т.е. осуществляется принцип противотока. В результате дополнительно увеличиваются скорость и глубина осаждения. При недостаточной концентрации цианида в растворе окисление цинка протекает с образованием цинкат-иона ZnO_2^{-2}

$$2Zn + 4OH^- + O_2 = 2ZnO_2^{-2} + 2H_2O. \qquad (4.87)$$

При низкой концентрации щелочи ион ZnO_2^{-2} подвергается гидролизу с образованием нерастворимого в воде белого осадка - нерастворимого гидроксида цинка

$$ZnO_2^{-2} + 2H_2O = Zn(OH)_2 + 2OH^-. \qquad (4.88)$$

Гидроксид и простой цианид цинка являются главными составляющими, так называемого белого осадка, образующегося при осаждении золота и серебра из цианистых растворов, имеющих недостаточную концентрацию щелочи и свободного цианида. Отлагаясь на поверхности цинка, белый осадок препятствует контакту цинка с раствором и тем самым затрудняет процесс осаждения. Кроме того, образование $Zn(OH)_2$ и $Zn(CN)_2$ ведет к разубоживанию золотого осадка и усложняет его дальнейшую переработку.

Для предупреждения образования белого осадка осаждение благородных металлов ведут из растворов с достаточно высокой концентрацией цианида и щелочи. При этом равновесие реакции гидролиза цинка сдвигается влево, а ион ZnO_2^{-2} превращается в комплексный анион $Zn(CN)_4^{-2}$

$$ZnO_2^{-2} + 4CN^- + 2H_2O = Zn(CN)_4^{-2} + 4OH^-, \quad (4.89)$$

а простой цианид растворяется по реакции

$$Zn(CN)_2 + 2CN^- = Zn(CN)_4^{-2}. \quad (4.90)$$

Однако чрезмерное повышение концентрации реагентов также нежелательно, ибо вследствие интенсификации взаимодействия металлического цинка с цианидом (натрия) и щелочью значительно возрастают расходы цинка, цианида и щелочи.

Помимо поддержания необходимой концентрации цианида и щелочи, очень действенно препятствует образованию белого осадка предварительное удаление кислорода из раствора. Положительный эффект достигается при этом в результате резкого уменьшения окисления цинка. При осаждении золота из обескислороженных растворов белый осадок не образуется даже в условиях, обычно способствующих его появлению. Так, при осаждении золота из необескислороженных растворов условием, препятствующим образованию белого осадка, является концентрация цианида 0,05…0,08 % и такая же концентрация щелочи. Если же растворы предварительно деаэрированы, концентрацию каждого реагента можно снизить до 0,02…0,03 %.

На основании отмеченного, оптимальными условиями осаждения благородных металлов являются:

- предварительное аэрирование растворов;
- применение металлического цинка с высокоразвитой поверхностью (порошка);
- освинцовывание цинка;
- достаточная, но не чрезмерно высокая концентрация растворов по цианиду и щелочи;
- ведение процесса методом просачивания.

Очень существенно, а в большинстве случаев вредно на процесс цементации влияют примеси, находящиеся в цианистых растворах

или перешедшие в него в процессе выщелачивания сырья благородных металлов. Действие их сводится в основном к образованию на поверхности цинка плотных пленок, замедляющих, а иногда и совсем прекращающих процесс осаждения.

Присутствие в растворах сульфидов щелочных металлов вызывает образование пленок сульфидов свинца PbS и цинка ZnS, которые покрывают поверхность цинка и препятствуют цементации благородных металлов.

Процесс осаждения резко ухудшается даже при небольших концентрациях мышьяка в растворах. Причина отрицательного действия мышьяка - образование на цинке изолирующих пленок арсената кальция $Ca_3(AsO_4)_2$.

Вредное влияние оказывает также коллоидная кремнеевая кислота H_2SiO_3, образующая в присутствии извести пленку силиката кальция $CaSiO_3$.

Свинец, если он присутствует в растворе в виде плюмбит-иона также снижает активность цинка, образуя на нем пленки плюмбита кальция $CaPbO_2$.

Медь, находящаяся в цианистых растворах в виде аниона $Cu(CN)_3^{-2}$, легко вытесняется цинком

$$2\,Cu(CN)_3^{-2} + Zn = 2Cu + Zn(CN)_4^{-2} + 2CN^- \qquad (4.91)$$

и покрывает его поверхность. При значительной концентрации меди осаждение золота может полностью прекратиться. Во избежание этого иногда используют свойства неосвинцованного цинка легко осаждать медь, тогда как освинцованный осаждает ее значительно хуже. Ввиду этого цианистые растворы с высокой концентрацией меди вначале приводят в контакт с чистым цинком, осаждая при этом значительную часть меди, а затем - с освинцованным цинком, осаждая золото. При небольшом содержании меди использование освинцованного цинка позволяет избежать образования плотной пленки. В некоторых случаях во избежание накопления большого количества меди в цианистых растворах последние после осаждения из них благородных металлов подвергают регенерации.

4.4.2 Осветление цианистых растворов

Растворы, поступающие на осаждение драгоценных металлов цинком, должны быть абсолютно прозрачные, так как взвешенные частицы, оседая на поверхности цинка, предотвращают его контакт с раствором и препятствуют осаждению золота. Кроме того, взвешенные частицы загрязняют золотой осадок, что усложняет его последующую обработку.

Поэтому золотосодержащие растворы, выходящие из сгустителей и фильтров и содержащие некоторое количество тонких взвешенных частиц, подвергают осветлению.

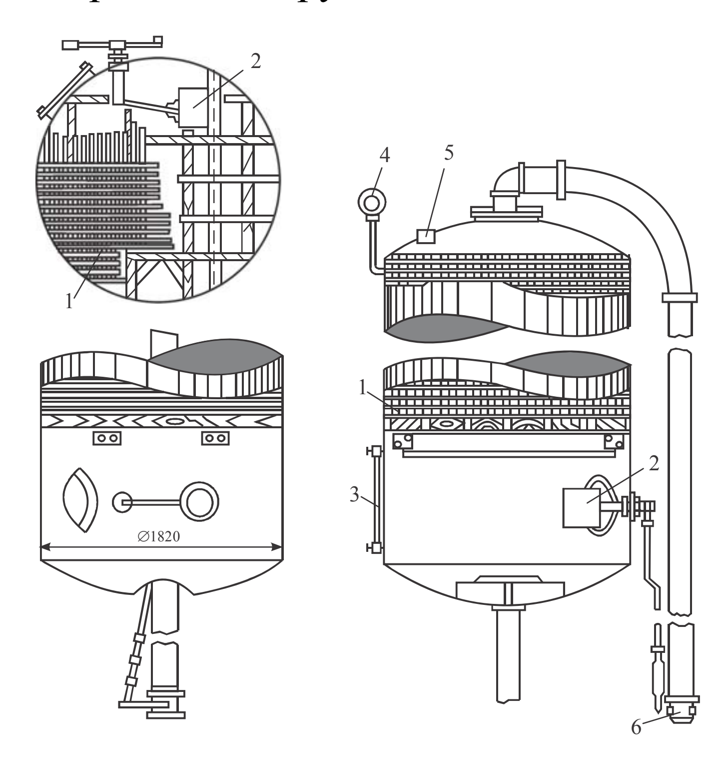
Для осветления растворов применяют песковые фильтры, рамные вакуум-фильтры, рамные фильтр-прессы, рукавные фильтры и т.п.

Наиболее прост по устройству песковый фильтр. Он представляет собой чан с ложным днищем (подобно перколяционным чанам), покрытым тканью, поверх которой насыпан слой песка толщиной около 300 мм. Фильтруясь через слой песка, раствор освобождается от твердых частиц. Периодически верхний слой песка заменяют свежим. Песковые фильтры занимают большую площадь, требуют периодической чистки и поэтому их применяют только на предприятиях небольшого масштаба.

На современных предприятиях наибольшее распространение для осветления цианистых растворов получили рамные вакуум-фильтры. Они состоят из вакуумных рам (вакуум-рам), установленных в чанах круглой формы. Реже для осветления растворов используют фильтр-прессы и мешочные фильтры. Из цианистых растворов золото осаждают с помощью цинковой пыли. Этот способ применяют на большинстве золотоизвлекательных предприятий, использующих цианистый процесс. Он заключается в том, что осветленный золотосодержащий раствор подвергают деаэрации, смешивают с цинковой пылью и уксуснокислым свинцом и фильтруют для отделения золотоцинкового осадка при одновременном осаждении золота. Вследствие большой поверхности освинцованной цинковой пыли процесс цементации протекает с высокой скоростью и полнотой, при этом основная масса

золота осаждается во время просачивания раствора через слой кека, находящегося на поверхности фильтра.

Фильтрование можно осуществлять на фильтрах различной конструкции: вакуум-рамах, фильтр-прессах, мешочных или свечевых фильтрах. Большее распространения получили установки с вакуум-рамами. Осветленные золотосодержащие растворы по трубопроводу поступают в чан. Подача раствора автоматически регулируется поплавковым устройством. По трубопроводу раствор поступает в вакуум-ресивер (деаэратор), где с помощью вакуум-насоса создается разрежение 700…725 мм рт. ст. Вакуум-ресивер (рис. 4.5) представляет собой полый стальной цилиндр, в верхней части которого находится решетка из деревянных брусьев.



1 - решетка из деревянных брусков; 2 - поплавок; 3 - указатель уровня раствора; 4 - вакуумметр; 5 - труба к вакуум-насосу; 6 – клапан

Рисунок 4.5 – Вакуум-ресивер для деаэрации цианистых растворов

Падая сверху на эту решетку, раствор разбивается на мелкие капли. Это способствует быстрому выделению растворенных газов под действием разрежения, создаваемого вакуум-насосом.

В нижней части ресивера предусмотрен поплавок, связанный рычагом с клапаном в питающем трубопроводе. С помощью этого устройства в ресивере автоматически поддерживается постоянный уровень раствора (высота порядка 600 мм).

Концентрация кислорода в растворе, выходящем из вакуум-ресивера, составляет 0,5…1 мг/л. Деаэрация растворов позволяет значительно снизить расход цинка, увеличить полноту и скорость осаждения золота, улучшить качество золотых осадков.

Из ресивера обескислороженный раствор центробежным насосом подается в смеситель. Во избежание подсоса воздуха через сальники и обратного насыщения раствора кислородом насос устанавливают в чане с осветленным раствором. Подача раствора в смеситель регулируется поплавковым устройством. Иногда, чтобы избежать установки центробежного насоса, вакуум-ресивер располагают примерно на 9 м выше смесителя. Перепад высот компенсирует разность давлений вне и внутри вакуум-ресивера, что позволяет осуществить транспортирование раствора самотеком.

В смесителе раствор смешивается с цинковой пылью, загружаемой питателем. Для подачи цинковой пыли применяют различные по конструкции питатели: барабанные, ленточные, шнековые, вибрационные. Из смесителя золотосодержащий раствор поступает в осадительный чан с вакуум-рамами. В центре осадительного чана установлена широкая труба, по оси которой расположен вал, имеющий в нижней своей части пропеллер, а в средней - чугунное лопастное колесо. Частота вращения вала 130 мин$^{-1}$. В результате работы мешалок цинковая пыль равномерно распределяется по всему объему чана.

Конструкции радиально расположенных вакуум-рам, рамных вакуум-фильтров и осветлителей аналогичны. С помощью гибких шлангов они присоединены к кольцевому трубопроводу, который в свою очередь, соединен с центробежным насосом. Под действием разрежения обеззолоченный раствор просасывается внутрь рам, а золотой шлам остается на поверхности фильтровальной ткани в виде кека. Основное количество золота осаждается в течение того небольшого времени, когда раствор просачивается через слой цинковой пыли, находящейся на поверхности фильтровальных рам.

Уровень раствора в осадительном чане должен быть выше верхнего края вакуум-рам. С этой целью в осадительном чане устанавливают специальный поплавковый регулятор, выключающий центробежный насос при опускании уровня раствора ниже допустимого.

Во избежание обратного накислораживания раствора его поверхность в смесителе и осадительном чане должна находиться в спокойном состоянии. С этой целью конец трубы, питающей смеситель, погружен ниже уровня раствора, а сам смеситель расположен на том же уровне, что и осадительный чан. Для этой же цели над верхним краем центральной трубы осадительного чана устанавливают дефлектор.

Цинковую пыль освинцовывают, подавая раствор уксусно- или азотнокислого свинца в смеситель или в осветлительный чан. Количество свинцовых солей составляет примерно 10 % массы загружаемой цинковой пыли.

Разгрузку золотоцинкового осадка (сполоск аппарата) выполняют периодически (обычно 2...3 раза в месяц). Для этого останавливают погруженный насос, питатель цинковой пыли и мешалки осадительного чана. Раствор из осадительного чана возможно полнее отфильтровывают через вакуум-рамы, а затем останавливают насос. После отстаивания оставшийся раствор сливают в запасный чан. Вакуум-рамы отсоединяют от кольцевого трубопровода, поднимают электротельфером и меняют на них полотняные чехлы. Внутреннюю поверхность чана и снятые с рам чехлы тщательно промывают, а золотой осадок, распульпованный водой, перекачивают в фильтр-пресс, где его фильтруют и промывают. Обезвоженный осадок передают на дальнейшую переработку. Иногда осадок снимают сильной струей воды без выемки вакуум-рам из чана.

По окончании сполоска рамы опускают в осадительный чан и присоединяют к кольцевому трубопроводу. Некоторое время через осадительный чан пропускают обеззолоченный раствор, чтобы набрать на вакуум-рамах необходимый слой цинковой пыли. Затем начинают подавать золотосодержащий раствор; при этом вначале загружают повышенное количество цинковой пыли. Установка для осаждения золота с собиранием осадка на фильтр-прессе в основном подобна описанной. Преимущество фильтр-пресса - в его компактности. Однако стоимость таких установок относительно велика и потому их применение ограничено. В установке с собиранием осадка в мешочные фильтры суспензия, состоящая из цианистого раствора и

цинковой пыли, под небольшим давлением (60 кПа) закачивается внутрь мешков из фильтровальной ткани, надетой на патрубки подводящей трубы, погруженных в чан с обеззолоченный раствором. Преимущество мешочных фильтров в их простоте и удобстве съема осадков. Установки с мешочными фильтрами используют на небольших и средних масштабов производствах.

На предприятиях для осаждения золота цинковой пылью применяют осадительные установки производительностью 250, 500, 1200 и 2400 $м^3$ раствора в сутки. В установках большой производительности (1200 и 2400 $м^3$/сут.) используют рамные вакуум-фильтры, на установках малой производительности (250 и 500 $м^3$/сут.) - рукавные.

Алюминий, так же, как и цинк, способен вытеснять благородные металлы из цианистых растворов. Однако в отличие от цинка алюминий не образует комплексных соединений с ионами CN^-, и окисление его протекает с образованием алюминат-ионов AlO^{-2}

$$Al + 4OH^- - 3\overline{e} = AlO^{-2} + 2H_2O; \qquad E^0 = -2{,}42\ В. \qquad (4.92)$$

Поэтому цементация благородных металлов алюминием сопровождается регенерацией цианида

$$3Ag(CN)^{-2} + Al + 4OH^- = 3Ag + AlO^{-2} + 6CN^- + 2H_2O. \qquad (4.93)$$

Осаждение алюминиевой пылью применяли в течение некоторого времени при извлечении серебра цианированием. При цианировании серебряных руд, содержащих сотни граммов металла на 1т руды, расход цианида на растворение серебра составляет значительную величину. Поэтому возможность регенерации цианида при осаждении алюминием имеет в этом случае существенное значение.

Золото осаждается алюминием значительно хуже серебра. Полное осаждение золота достигается, только если в цианистом растворе присутствует достаточное количество серебра (не менее 60 г на 1л раствора).

Из-за медленного смачивания алюминиевой пыли цианистым раствором осаждение алюминием протекает медленнее по сравнению с осаждением цинковой пылью и требует более длительного контакта раствора с осадителем. Поэтому при осаждении алюминиевой пылью

осадитель перемешивают с раствором в течение времени, достаточного для достижения необходимой полноты осаждения. Получаемый осадок содержит до 85 % благородных металлов и при плавке с флюсами дает высокопробный слиток.

При осаждении алюминием в цианистых растворах не должно быть извести, так как в присутствии ионов Ca^{+2} образуется нерастворимый алюминат кальция

$$2AlO^{-2} + Ca^{+2} = CaAl_2O_4, \qquad (4.94)$$

который переходит в осадок и затрудняет его плавку.

Для удаления извести в цианистые растворы перед осаждением добавляют соду. Образующемуся осадку карбоната кальция дают отстояться, а свободный от извести раствор направляют на осаждение. Из-за низкой скорости осаждения, необходимости удаления извести способ осаждения алюминием не получил широкого практического применения.

4.4.3 Процессы выщелачивания золотосодержащих руд цианированием в промышленных условиях

Процессы гравитационного обогащения и амальгамации позволяют извлечь из золотосодержащих руд только относительно крупные частицы свободного золота, в то время как основная часть мелкого и тонко вкрапленного золота этими методами не извлекается. Поэтому основным методом извлечения золота в этом случае является процесс цианирования, основанный на взаимодействии золота с цианистыми растворами щелочей в присутствии кислорода или других окислителей.

В практике золотопромышленности применяются два метода цианирования золотосодержащих материалов:

1) просачивание (перколяция) раствора через слой измельченной руды;

2) перемешивание пульп - агитационный, или иловый процесс.

Руда после измельчения поступает на классификацию по крупности, пески с крупностью частиц от 0,1 до –0,5 мм отправляются на

выщелачивание просачиванием, а ил с крупностью частиц –0,1мм – на выщелачивание перемешиванием.

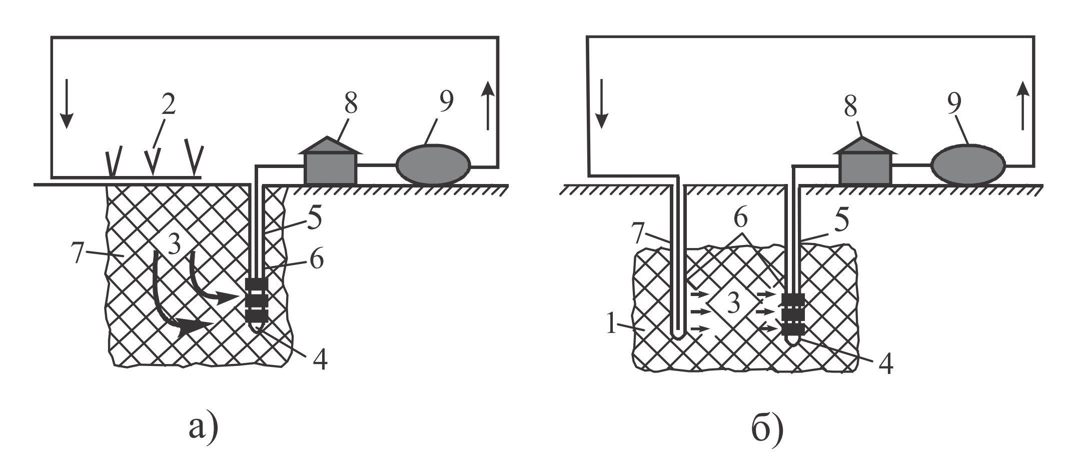
Перколяция применима для материалов, допускающих естественную фильтрацию раствора просачиванием. Но в настоящее время в промышленности преобладает агитационный (иловый) процесс, который легче автоматизировать, что способствует повышению извлечения золота. Агитационный процесс может применяться и для более крупного материала.

Существуют следующие разновидности процесса перколяции в зависимости от способа реализации:

1) выщелачивание «на месте», которое подразделяется на подземное выщелачивание (с выходом рудного тела на поверхность и без выхода) и кучное (на подготовленной площадке);

2) выщелачивание в чанах.

При подземном выщелачивании, которое в промышленном масштабе для извлечения золота пока не используют, можно разбрызгивать раствор непосредственно на поверхность рудного тела либо подавать через перфорированную трубу, введенную в скважину (рис. 4.6).



1- рудное тело; 2- разбрызгиватели; 3 – поток растворителя; 4 - насос погружного типа; 5 - скважина для сбора растворов; 6 - перфорированная обсадная труба; 7 - скважина для закачивания растворов; 8 - установка для осаждения металла; 9 - емкость для корректировки состава раствора

Рисунок 4.6 – Система подземного выщелачивания с выходом рудного тела на поверхность - а) и без выхода на поверхность - б).

Несмотря на то, что подземное выщелачивание применяют в промышленном масштабе для извлечения урана и меди, его реализа-

ция в золотопереработке ставится под сомнение. В первую очередь из-за значительных потерь цианистых растворов по трещинам в породе (возможными объектами могли бы стать отработанные горные выработки). Если с потерей цианида, как растворителя, и потерями золота еще можно было бы смириться, то возможность попадания цианистых солей в поверхностные или подземные водные потоки может привести к экологической катастрофе.

Способ кучного выщелачивания благородных металлов из низкосортных руд, содержащих ~1 г/т золота (забалансовые руды, вскрышные породы, старые отвалы золотоизвлекательных предприятий и др.), был разработан в середине прошлого века и в настоящее время широко применяется на практике. Наиболее эффективно этим способом извлекается золото и серебро из окварцованных и известковых осадочных пород, песчаных доломитов и сланцев, кварцевых и вулканических пород.

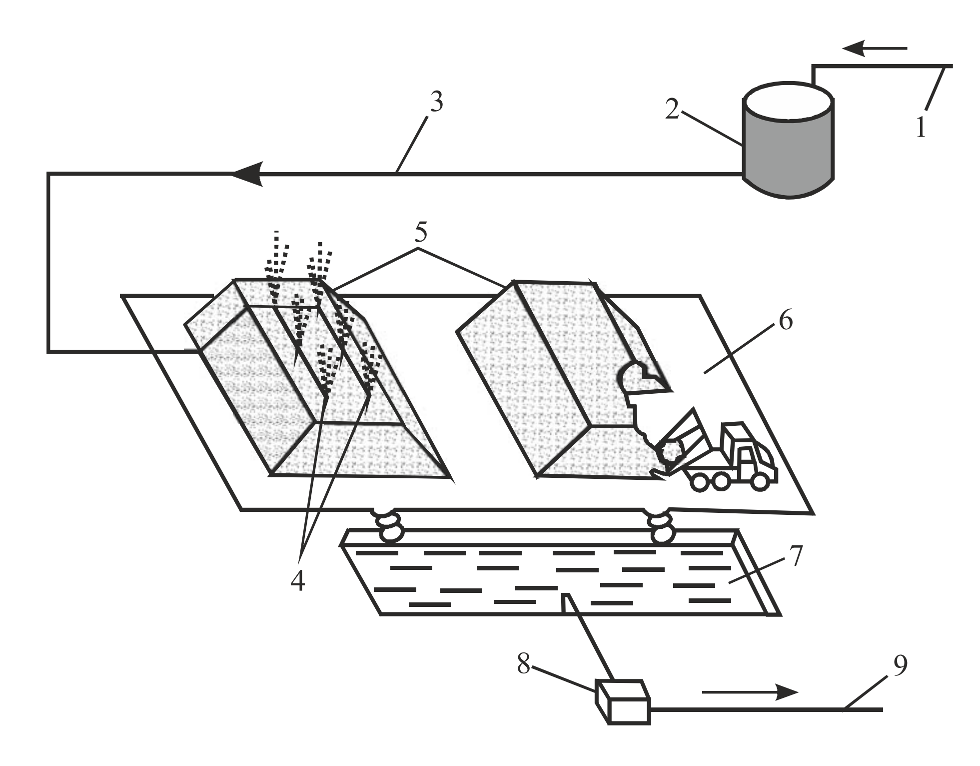
Осложняет процесс цианистого выщелачивания в кучах присутствие в руде частично окисленных сульфидов сурьмы, цинка, железа, меди, мышьяка, углеродистых материалов, кислотообразующих соединений, наличие золота и серебра с пассивированной поверхностью.

Кучное выщелачивание заключается в том, что руда, уложенная в виде штабеля (кучи) на специальном водонепроницаемом основании (площадке), орошается сверху цианистым раствором. При медленном просачивании раствора чрез слой руды происходит выщелачивание золота и серебра. Выщелачивание обычно ведут до тех пор, пока концентрация золота в выходящем растворе не установится на уровне 0,05…0,1 мг/дм^3. Стекающий снизу раствор идет на извлечение благородных металлов. Кучное выщелачивание проводят на открытом воздухе на специально подготовленных площадках (рис. 4.7).

Для придания площадке водонепроницаемых свойств ее покрывают слоем бетона, асфальта или утрамбованной глины и делают небольшой уклон – 2…4°.

Руду в кучах орошают цианистым раствором концентрацией 0,05…0,1 % NaCN, pH=10…11. В качестве защитной щелочи иногда

применяют едкий натрий, так как известь вызывает частое забивание разбрызгивателей.



1 – отработанный раствор после осаждения благородных металлов; 2 – емкость для приготовления и корректировки состава растворителя; 3 – цианистый раствор; 4 – разбрызгиватели; 5 – кучи; 6 – основание кучи; 7 – бассейн-сборник раствора кучного выщелачивания; 8 – насос; 9 – раствор на осаждение благородных металлов

Рисунок 4.7 – Система кучного выщелачивания

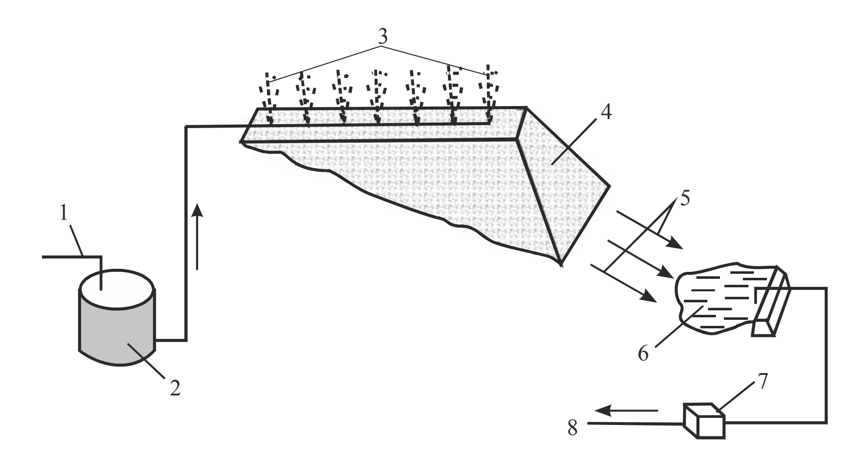
Раствор, содержащий золото, просочившись через руду, вытекает в основание кучи и стекает в облицованные пластиком дренажные канавки, по которым отводится в пруд-сборник. Осаждение благородных металлов обычно осуществляют, сорбируя их активным углем. После извлечения золота из раствора его корректируют по цианиду и щелочи и возвращают на выщелачивание. После окончания выщелачивания кучу орошают водой для отмывки растворенного золота, и после дренирования промывного раствора выщелоченную руду транспортируют в отвал.

Извлечение золота и серебра обычно не превышает 50…70 % против 90 % при переработке той же руды обычными заводскими методами.

Кучное выщелачивание является относительно простой операцией при извлечении золота и серебра из руд, стоимость которой су-

щественно (примерно в два с лишним раза) ниже, чем стоимость фабричного непрерывного противоточного процесса.

Если минералогический состав отвалов и рельеф местности позволяют, то можно организовать процесс перколяции на откосе, по которому распределен отвал (рис. 4.8).



1 – отработанный раствор после осаждения благородных металлов; 2 – емкость для корректировки состава раствора; 3 – разбрызгиватели; 4 – отвал на откосе; 5 – дренаж насыщенного раствора; 6 – сборник раствора; 7 – насос; 8 – раствор на осаждение благородных металлов

Рисунок 4.8 – Система выщелачивания откосов

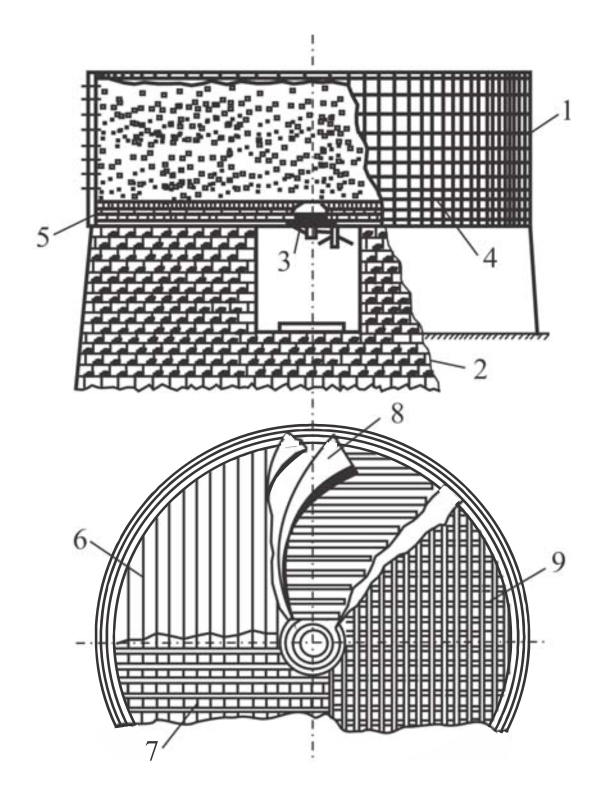
Кучное выщелачивание имеет две разновидности:

1. «Быстрое» выщелачивание дробленой руды. Руду дробят до 25 мм, затем укладывают в кучи высотой 1…2,5 м, масса руды 1…10 тыс. тонн. Продолжительность цианирования составляет 7…30 суток;

2. «Длительное», без предварительного дробления. Используют недробленую пористую руду, добываемую открытым способом (обычно с помощью взрывных работ). Руду крупностью менее 160 мм укладывают в кучу высотой 6…9 м, содержащую 10…2000 тыс. тонн руды. В этом случае продолжительность цианирования увеличивается до нескольких месяцев.

Чановое перколяционное выщелачивание золота. Выщелачиванию в чанах подвергают материал, для которого скорость просачивания раствора составляет не менее 18 мм/час. Материал, уровень раствора над которым понижается медленнее, на практике считают невыгодным для обработки перколяцией. В некоторых случаях для ускорения перколяции и улучшения аэрации применяют отстаивание растворов.

Скорость перколяции 25 мм/час считают удовлетворительной, а 75 мм/час и более - хорошей. На скорость перколяции оказывает большое влияние содержание глинистого материала. При увеличении содержания илов в плохо классифицированных песках замедляется фильтрация растворов, увеличивается время выщелачивания, увеличивается количество влаги, задерживаемой материалом, и понижается степень извлечения золота. Перколяция производится в деревянных, железных или железобетонных чанах с ложным (фильтрующим) днищем (рис. 4.9).



1 - чан; 2 - фундамент; 3 - люк; 4 - стягивающие обручи; 5 - ложное днище; 6 - первый ряд брусьев; 7 - второй ряд брусьев; 8 - холст; 9 - защитные рейки

Рисунок 4.9 – Конструкция перколяционного чана

Вместимость чанов колеблется от десяти до нескольких тысяч тонн. Чаны вместимостью до 500 т чаще всего изготавливают из деревянных клепок (брусков), до 1000 т - из железа или стальных листов, а свыше 1000 т из железобетона. Чаны устанавливают на фундаменте. В днище чана делают люки для разгрузки песков после выщелачивания.

Ложное днище предназначено для монтажа фильтра, на который насыпают материал для выщелачивания. Для этого:

• на дно чана кладут ряд брусьев на расстоянии 1 м один от другого;

• на первый ряд накладывают второй с промежуточным расстоянием 150мм;

• сверху настилают круг из холста, диаметр которого больше диаметра чана; на холст помещают камышитовые, кокосовые или пеньковые маты или циновки;

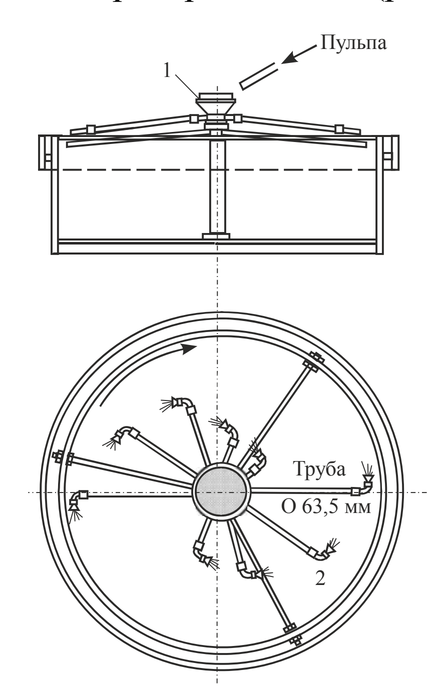
• на матах размещают защитные деревянные рейки в виде решетки.

Чан, вмещающий 40 т руды, имеет диаметр 5 м и высоту 1,5 м. Большое внимание уделяется равномерности загрузки песков. Загрузка может осуществляться:

• всухую (вагонетками, конвейерами);

• гидравлическим путем посредством вращающегося распределителя;

• гидравлическим путем с применением сливных желобов. Наиболее распространенным типом распределителя песков при загрузке в круглые чаны является вращающийся трубчатый распределитель (рис. 410).



1 - воронка; 2 - трубы

Рисунок 4.10 – Вращающийся трубчатый   распределитель

Распределитель состоит: из круглой воронки, вращающейся в центре вала, и труб, радиально расходящихся от воронки. Трубы загнуты на концах так, что струи, вытекающие из насадок, образуют прямой угол с осью трубы. Насадки делаются сплющенными, чтобы придать струе веерообразное очертание. Длина труб различная и рассчитана так, что каждая труба выгружает пульпу при вращении распределителя на кольцеобразную площадь, равную по величине пло-

щадям, обслуживаемым другими трубами. Распределитель вращается вследствие давления вытекающей струи (принцип сегнерова колеса). Расположение труб и их число зависят от размера перколяционного чана.

Растворы заливают периодически или непрерывно. Предпочтительнее периодическая заливка, так как при этом во время дренирования песка достигается лучшая аэрация загрузки, необходимая для растворения золота. Затем, пропитав загрузку раствором, дренируют его в течение нескольких часов, после чего производят заливку следующей порции раствора.

Растворы заливают в следующей последовательности:

• крепкие (концентрация цианида 0,1…0,2 %, продолжительность контакта 12…24 час, объем раствора 0,25…0,5 $м^3$/т песка);

• средние (концентрация цианида 0,05…0,07 %, продолжительность контакта 6…12 час, объем раствора 0,25…0,4 $м^3$/т песка);

• слабые (концентрация цианида 0,02…0,03 %, объем раствора 0,25…1 $м^3$/т песка);

• промывные воды (общий объем растворов составляет 0,8…1,5 $м^3$/т песка). Иногда одну из первых стадий опускают.

Растворы можно подавать и с низа чана. В этом случае достигается меньшее разбавление растворов, уменьшается продолжительность дренирования и происходит более равномерное просачивание раствора через загрузку песка. Общая продолжительность полной обработки одной загрузки песка в среднем составляет 4…8 суток. При обработке плохо классифицированных песков длительность операции может быть увеличена до 10 и даже до 14 суток. При переработке таких песков, а также глинистых руд для интенсификации процесса цианирования целесообразно проводить предварительную их грануляцию. С этой целью руду увлажняют, добавляют небольшое количество цемента (около 0,5 % от массы руды), цианид, щелочь и гранулируют в барабанном грануляторе. Гранулированный материал имеет пористую структуру, весьма благоприятную для выщелачивания, что наряду с тем, что значительная часть золота взаимодействует с цианидом уже во время обработки в грануляторе, транспортирования и загрузки материала в чаны, способствует значительному сокращению продолжительности выщелачивания.

Выщелоченные и промытые пески выгружаются сухим или гидравлическим способом. Сухую выгрузку осуществляют через специальные люки в днище чана. Выгруженные пески поступают на ленточный конвейер или в вагонетки и транспортируются в отвал. Их можно использовать для насыпки дамб при строительстве хвостохранилищ или для закладки выработанного пространства в рудниках. Наиболее экономична гидравлическая разгрузка, заключающаяся в вымывании песков струей воды через разгрузочные люки.

Перколяционное выщелачивание - несложный и дешевый способ цианирования, отличающийся от выщелачивания перемешиванием простотой применяемого оборудования и малым расходом электроэнергии (отсутствуют операции измельчения и фильтрации). К преимуществам этого метода следует отнести:

• благоприятными условиями диффузионного подвода ионов CN^- и молекул растворенного кислорода к поверхности золотин (вследствие интенсивного перемешивания);

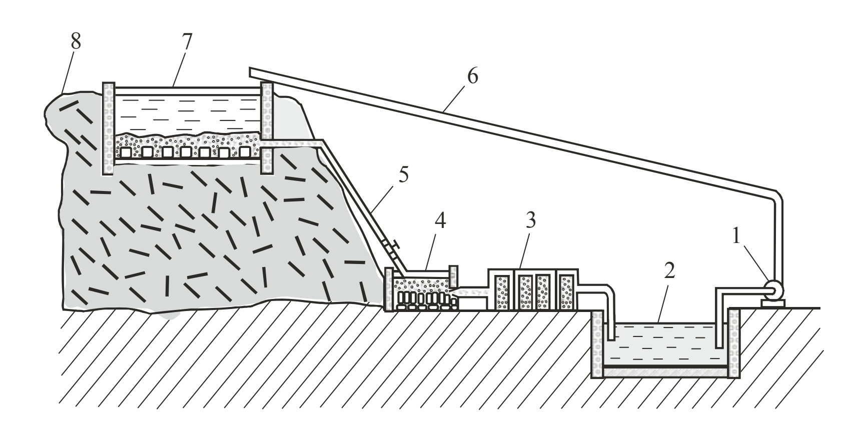
• энергичным насыщение кислородом пульпы в процессе выщелачивания.

Недостатком этого способа является невысокое (обычно 70…80 %) извлечение золота и громоздкость оборудования. В настоящее время этот способ иногда применяется для переработки бедных руд и старых отвалов, когда затраты на тонкое измельчение руды не окупаются стоимостью дополнительно извлекаемого золота. Пример установки для переработки хвостовых отвалов приведен на рис. 4.11.

Поэтому по скорости выщелачивания и полноте извлечения золота цианирование перемешиванием значительно превосходит цианирование просачиванием и кучное выщелачивание.

Необходимая степень измельчения руды зависит от крупности золота. В некоторых случаях (при тонко вкрапленном золоте) руду подвергают весьма тонкому измельчению до –0,074 и даже менее 0,04 м. Но если характер вкрапленности золота не требует такого измельчения, то цианируют пульпу с грубо измельченным материалом, например, до –0,3мм. После измельчения руды получаемая пульпа (слив классификатора) сильно разжижена (ж:т=5:1 и выше), поэтому для сокращения необходимого объема гидрометаллургической аппа-

ратуры пульпу предварительно сгущают. Сгущенный продукт (ж:т=1:1) подвергают цианированию перемешиванием при ж:т=(1…2):1. Золотосодержащий раствор отделяют декантацией или фильтрованием и направляют на осаждение золота, хвосты после промывки идут в отвал.



1 – насос для перекачивания оборотного раствора; 2 – емкость для сбора обеззолоченного раствора: 3 – чан для осаждения золота; 4 – чан для фильтрации золотосодержащего раствора (песковый осветитель); 5, 6 – трубопроводы; 7 – чан для перколяции; 8 – хвостовой отвал

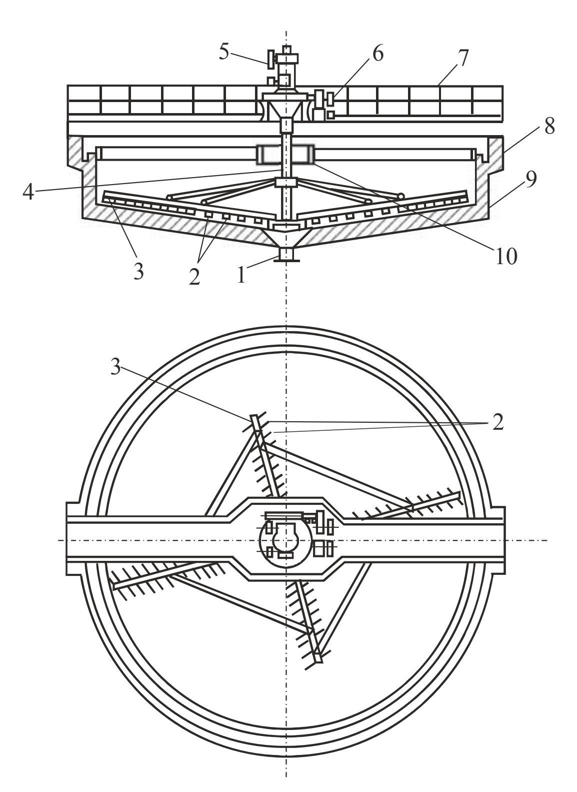
Рисунок 4.11 – Установка для перколяции золота из отвалов

Сгущение – следующий после измельчения этап обработки пульпы, состоящий в частичном обезвоживании пульпы отстаиванием - оседанием твердых частиц на дно чана-сгустителя и сливе осветленного раствора. В большинстве случаев в осевшем материале остается около 50 % воды, что соответствует отношению ж:т=1:1. Предел сгущения зависит от крупности и физико-химических свойств измельченных частиц обрабатываемой руды.

На золотоизвлекательных предприятиях наибольшее распространение получили непрерывно действующие одноярусные сгустители с центральным приводом (рис. 4.12). Сгуститель представляет собой невысокий (2,5...5,0 м) цилиндрический чан диаметром 4…50 м с плоским или слегка коническим дном и кольцевым желобом около верхнего края. Чаны больших сгустителей изготовляют из бетона, малых - из стальных листов или дерева.

В центре сгустителя находится подвесной вертикальный вал, к наклонным вертикальным граблинам которого прикреплены короткие гребки. Вал вращается (время одного оборота 3…45 мин) от привод-

ного механизма и вместе с ним закреплен на ферме. Во избежание поломок при перегрузках вал может подниматься (автоматически или вручную) с помощью специального механизма. Сгущаемая пульпа непрерывно поступает в загрузочный стакан в центре чана. Нижний край загрузочного стакана заглублен на 0,5…1 м по отношению к уровню слива, благодаря чему предотвращается взмучивание пульпы.



1 – разгрузочное отверстие; 2 – гребки; 3 – наклонные радиальные граблины; 4 – подвесной вертикальный вал; 5 – подъемный механизм вала; 6 – приводной механизм вала; 7 – ферма для крепления приводного механизма и вала; 8 – кольцевой желоб; 9 –цилиндрический чан; 10 – загрузочный стакан

Рисунок 4.12 – Сгуститель с центральным приводом

Осаждающийся на дно сгустителя материал с помощью гребков постепенно перемещается к разгрузочному отверстию, из которого откачивается диафрагмовым или центробежным песковым насосом. Окружная скорость перемещения граблин невелика (около 0,1 м/сек), поэтому движение гребков по дну аппарата не нарушает процесс отстаивания. Осветленная жидкость переливается в кольцевой желоб и по нему отводится из сгустителя. Производительность сгустителя зависит не от его высоты, а от скорости осаждения и свободной поверхности аппарата. Поэтому сгустители имеют большую площадь при относительно малой высоте (площадь сгущения – 12…1950 м^2).

В цианистом процессе при сгущении пульп, содержащих 75…90 % зерен –0,074мм, и при начальном ж:т в диапазоне 9:1…4:1 удельная площадь сгущения составляет 0,4…0,6 $м^2$ на 1т твердого в сутки. При сгущении глинистых материалов удельная площадь может возрастать до 1,5…2,0 $м^2$ на 1 т твердого в сутки.

Достоинством сгустителя является непрерывность действия, малый расход электроэнергии, простота конструкции и обслуживания. Основной недостаток этих аппаратов - их громоздкость и, следовательно, большой объем занимаемых производственных площадей. Поэтому, если позволяют климатические условия, сгустители устанавливают на открытом воздухе.

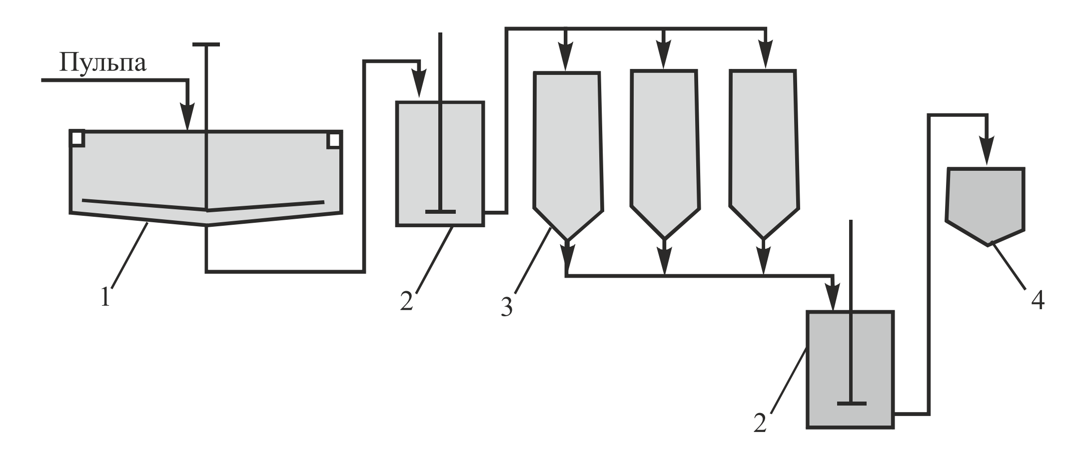
Рудные пульпы, поступающие на цианирование перемешиванием, имеют повышенную (по сравнению с водными растворами) вязкость, что затрудняет диффузию ионов CN^- и молекул растворенного кислорода к поверхности растворяющихся золотин. Кроме того, сульфидные минералы, часто присутствующие в золотых рудах, довольно легко окисляются растворенным кислородом, в результате чего его концентрация в жидкой фазе пульпы может стать значительно ниже равновесной (при данной температуре и парциальном давлении кислорода). Это также замедляет растворение золота. Поэтому при цианировании тонкодисперсных пульп особое значение имеет энергичное перемешивание и непрерывное насыщение пульпы кислородом воздуха.

Процесс ведут при концентрации NaCN, составляющей 0,01…0,1 % (чаще всего 0,02…0,05 %) и концентрации CaO, равной 0,01…0,03 % (pH=9…11). Цианистые растворы не агрессивны, поэтому для изготовления оборудования применяют такие доступные материалы, как обычная углеродистая сталь, чугун и т. п.

Важным параметром выщелачивания является отношение ж:т в пульпе. Вообще говоря, целесообразно вести процесс при минимальном разжижении пульпы, так как при этом требуется минимальный объем аппаратуры, сокращаются затраты на перемешивание и фильтрование пульпы. Однако цианирование чрезмерно густых пульп протекает медленно и неполно вследствие низкой скорости диффузии реагентов к поверхности золота.

На практике оптимальное отношение ж:т устанавливают эмпирически, принимая во внимание перечисленные факторы. Обычно цианирование кварцевых (кристаллических) руд ведут при ж:т=(1,2…1,5):1. При цианировании глинистых руд разжижение пульпы увеличивают до ж:т=(2…2,5):1. Процесс выщелачивания осуществляют в периодическом или непрерывном режиме.

При цианировании в периодическом режиме пульпу периодически отдельными порциями закачивают в параллельно работающие аппараты для выщелачивания (рис. 4.13).



1 – сгуститель; 2 – чан-сборник; 3 – чан для перемешивания; 4 – фильтр
Рисунок 4.13 – Технология периодического цианирования

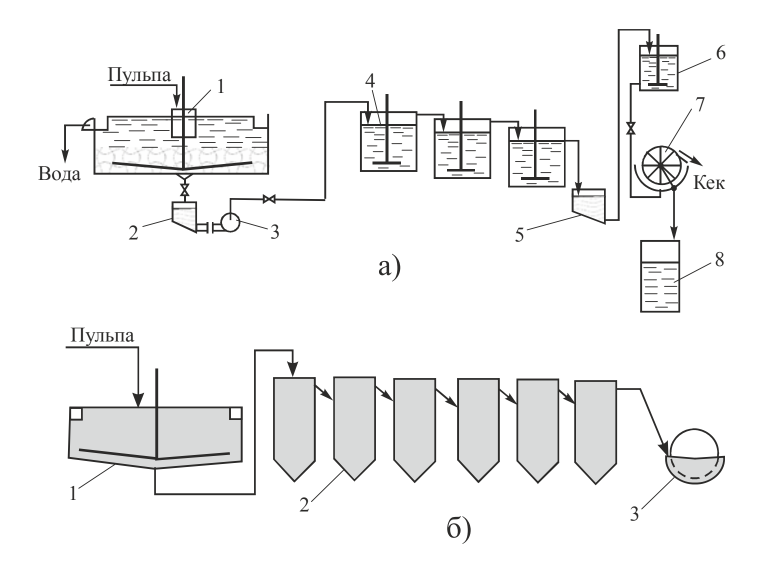
После перемешивания в течение определенного времени, необходимого для перевода золота в раствор, пульпу выпускают или перекачивают в чан-сборник, а в аппараты закачивают новую ее порцию. В чане-сборнике выщелоченная пульпа накапливается и поддерживается во взвешенном состоянии до поступления на последнюю стадию обработки (фильтрование).

При непрерывном выщелачивании пульпа поступает в цепочку (каскад) из последовательно соединенных аппаратов, где перемешивается (рис. 4.14).

Средняя продолжительность пребывания пульпы в каскаде определяется уравнением:

$$\tau = V/Q, \qquad (4.95)$$

где V – суммарный объем всех аппаратов в каскаде, $м^3$;
Q – поток пульпы, $м^3$/час.



а) – с механическим перемешиванием: 1 – сгуститель; 2 – зумпф для сгущенного продукта; 3 – песковый насос; 4 – чан для перемешивания; 5 – промежуточный зумпф; 6 – напорный бак; 7 – барабанный вакуум-фильтр; 8 – сборник фильтрата;

б) – с эрлифтным перемешиванием: 1 – сгуститель; 2 – чан для перемешивания; 3 – фильтр

Рисунок 4.14 – Технологическая схема непрерывного цианирования

Очевидно, что значение τ должно быть достаточным для перевода в раствор всего золота. Число аппаратов в каскаде обычно выбирают не менее 4…6 (лучше 8…12). При меньшем числе аппаратов весьма велика дисперсия (разброс) времени пребывания отдельных частиц относительно среднего времени τ, определяемого приведенным уравнением. Другими словами, при малом числе аппаратов значительная доля частиц выщелачиваемой руды «проскакивает» все аппараты за время, недостаточное для перевода всего золота в раствор, а значительная часть задерживается в каскаде излишне долго, т. е. дольше, чем необходимо для полного выщелачивания золота. И то, и другое нежелательно, так как снижает извлечение золота и ухудшает эффективность использования объема аппаратуры. Непрерывно действующая система выщелачивания обычно соединяется с непрерывной системой отделения золотосодержащего раствора. По сравнению с периодической непрерывная схема выщелачивания имеет следующие основные преимущества:

- возможность полной автоматизации;
- меньшее количество обслуживающего персонала;

• более эффективное использование чанов (отсутствие операций закачки и опоражнивания);

• меньшая мощность двигателей и насосов для перекачки пульп.

Поэтому в современной практике в подавляющем большинстве случаев применяют схему непрерывного выщелачивания.

Для процессов выщелачивания применяются различные агитаторы. По принципу действия агитаторы (чаны) для выщелачивания перемешиванием подразделяются на следующие типы: с механическим перемешиванием, пневматическим и пневмомеханическим.

К чанам с механическим перемешиванием относятся чаны-сборники, рис. 4.15 (мутилки) и чаны с импеллерной мешалкой, рис. 49. Чаны с импеллерной мешалкой (рис. 4.16) представляют собой аппарат, в центре которого расположена труба (диффузор), с циркуляционными патрубками. Через трубу проходит вертикальный вал с импеллером. Вал приводится во вращение электродвигателем. В нижней своей части труба (диффузор) имеет защитный диск, предохраняющий импеллер от заиливания при остановке мешалки.

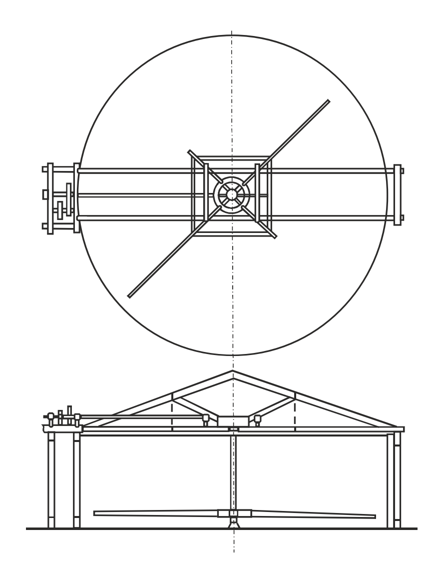


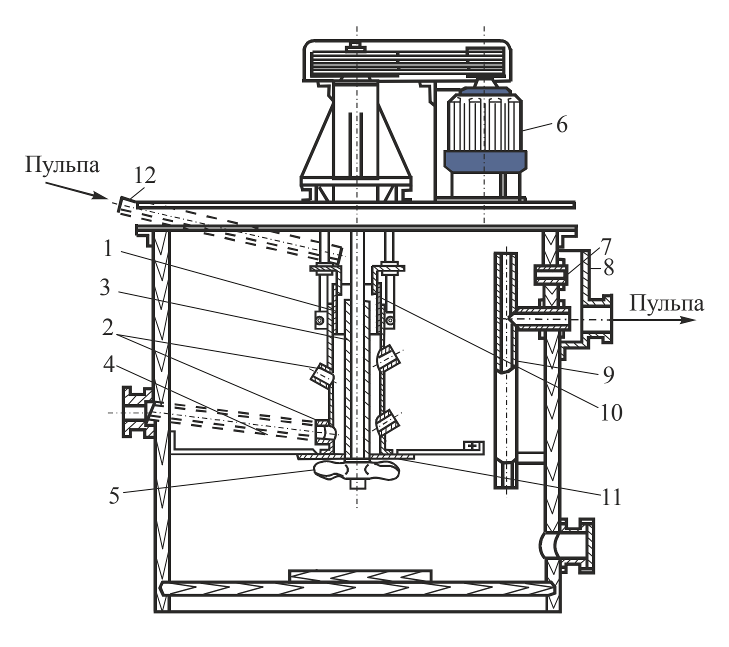
Рисунок 4.15 – Чан-сборник

Пульпа поступает в агитатор по лотку или трубе непосредственно в диффузор. Выпуск пульпы производится через штуцер в сливной карман. Для разгрузки песковой фракции служит труба, соединяющая нижнюю часть агитатора со сливным карманом.

При работе аппарата импеллер затягивает пульпу через циркуляционные патрубки вниз по диффузору, образуя воронку. В эту во-

ронку засасывается также воздух в виде большой массы мелких пузырьков, благодаря чему происходит интенсивная аэрация пульпы.

Вращающийся импеллер отбрасывает опускающуюся по диффузору пульпу и поддерживает ее во взмученном состоянии. Поднимающаяся пульпа вновь засасывается через боковые патрубки в диффузор, и таким образом устанавливается непрерывная циркуляция пульпы в аппарате.

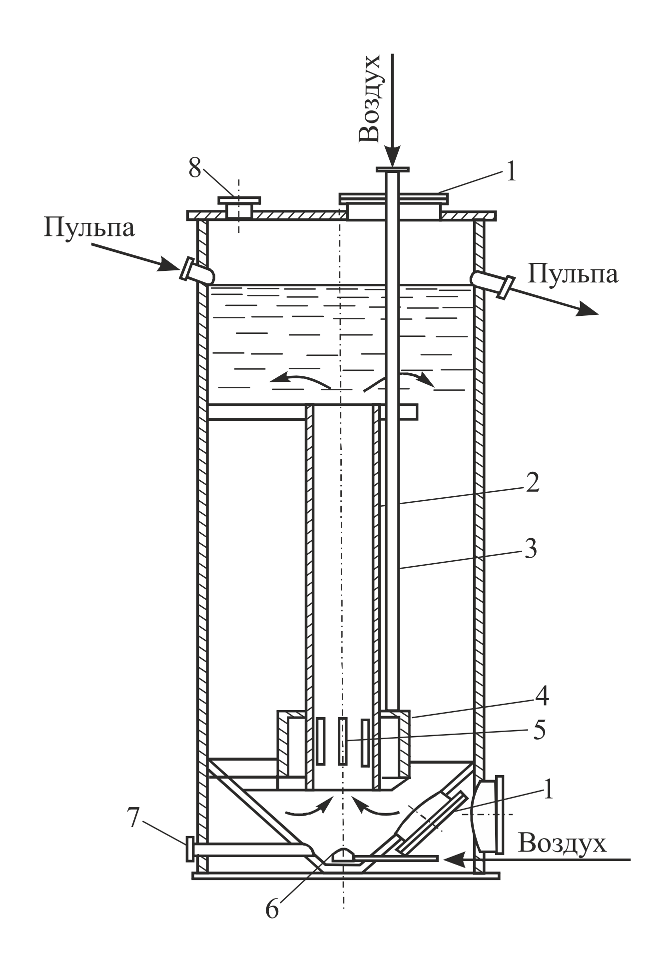


1 – диффузор; 2 –- патрубки; 3 – вал; 4 – труба для загрузки пульпы; 5 – импеллер; 6 – электродвигатель; 7 – штуцер для выпуска пульпы; 8 – сливной карман; 9 – труба для выгрузки песков; 10 – подвижной воротник; 11 – защитный диск; 12 – лоток для загрузки пульпы.

Рисунок 4.16 – Чан с импеллерной мешалкой

Характер циркуляции можно изменить, перемещая вверх или вниз подвижной воротник, имеющийся в верхней части диффузорной трубы. Основным типом агитаторов с пневматическим перемешиванием является весьма распространенный аппарат с центральным аэролифтом - пачук (рис. 4.17).

Пачук представляет собой высокий цилиндрический чан (емкостью 2…500 м^3) с коническим днищем. Высота чана 3…22 м обычно в 3…4 раза превышает его диаметр (1…6 м). В центре чана расположен эрлифт (циркулятор), который представляет собой широкую открытую с обоих концов трубу, утопленную в пульпе или выступающую над ее поверхностью, в нижней ее части предусмотрена воздушная рубашка.



1 – люк для ремонта аппарата; 2 – эрлифт; 3 – труба для подачи сжатого воздуха; 4 – воздушная рубашка; 5 – прорези; 6 – диспергатор; 7 – штуцер для опоражнивания аппарата; 8 – патрубок для вытяжной вентиляции

Рисунок 4.17 – Пачук

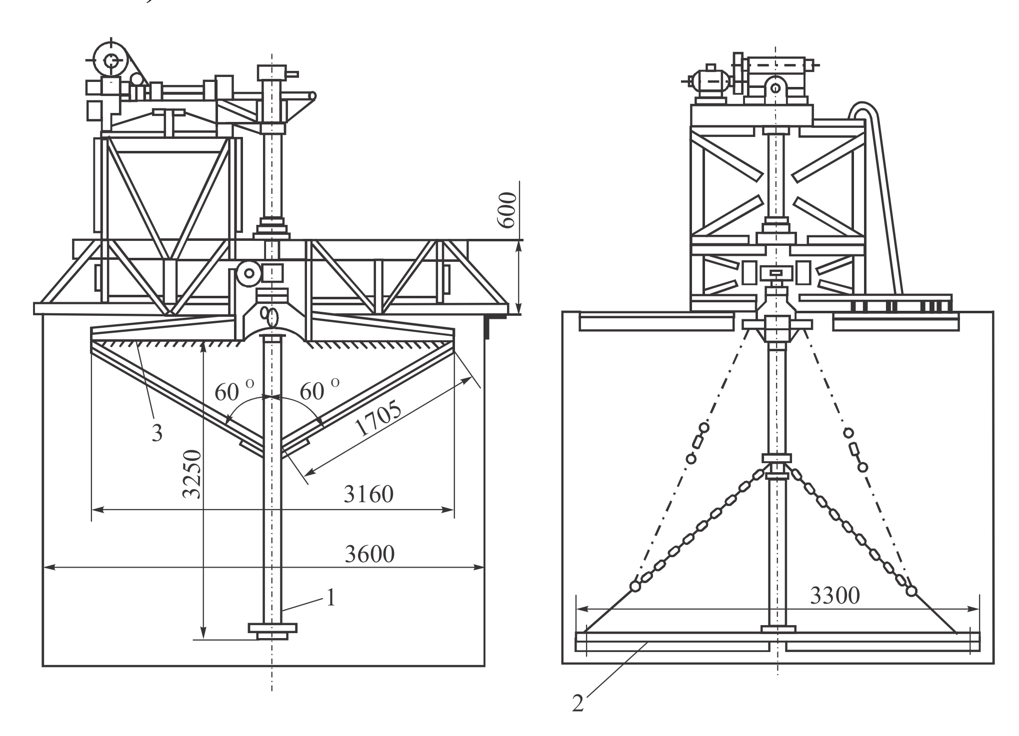
По трубе, расположенной вдоль аэролифта, в рубашку подается сжатый воздух, который через прорези поступает в виде отдельных пузырьков в эрлифт. Находящаяся здесь пульпа смешивается с воздухом, образуя воздушно-пульповую смесь, плотность которой меньше, чем плотность пульпы, находящейся вне эрлифта. Поэтому смесь поднимается вверх и выливается через верхний край эрлифта. Более плотная, не содержащая пузырьков воздуха пульпа поступает в эрлифт снизу, смешивается с воздухом из рубашки, и процесс повторяется. Таким образом, в аппарате устанавливается непрерывная циркуляция пульпы.

При нарушении режима перемешивания (например, в случае прекращения подачи воздуха) нижняя часть аппарата может забиться осевшими твердыми частицами. Для их взмучивания служит диспер-

гатор, с помощью которого в нижнюю, коническую часть днища агитатора при необходимости можно подавать сжатый воздух. Расход воздуха в пачуках лежит в пределах от 1 до 3 $м^3$/мин на 100 $м^3$ рабочего объема аппарата. Давление воздуха зависит от высоты аппарата и плотности пульпы; обычно оно составляет $(2…4)\cdot10^5$ Па.

Пачуки широко применяются в золотоизвлекательной промышленности. Преимущества аппаратов этого типа состоят в возможности перемешивания весьма густых пульп (с содержанием твердого до 50…60 %), простоте устройства (отсутствуют движущиеся части) и интенсивной аэрации пульпы. Последнее обусловлено поступлением в аппарат воздуха при давлении выше атмосферного, что существенно увеличивает концентрацию кислорода в жидкой фазе пульпы.

К аппаратам с пневмомеханическим перемешиванием относится часто применяемый чан с центральным эрлифтом и гребковой мешалкой (рис. 4.18).



1 – эрлифтная труба, 2 – гребковая мешалка, 3 – распределительные желоба

Рисунок 4.18 – Чан с центральным эрлифтом и гребковой мешалкой

Чан с центральным аэролифтом и гребковой мешалкой представляет собой цилиндрический сосуд диаметром 3,6…8,0 м, высотой 4,5…6,0 м, емкостью 55…250 $м^3$ с плоским днищем.

В центре чана находится эрлифтная труба, на нижнем конце которой расположена гребковая мешалка. В эрлифтную трубу сверху введена труба для подачи сжатого воздуха. От верхнего конца аэролифта отходят два распределительных желоба, расположенных с небольшим уклоном к периферии чана, имеющих ряд отверстий внизу.

Желоба расположены перпендикулярно к направлению грабель и остаются все время над поверхностью пульпы. При медленном вращении центральной трубы (3…6 $мин^{-1}$) гребковая мешалка перемещает осевшие на дно твердые частицы пульпы к центру вала, где они засасываются в эрлифтную трубу. Поднимаемая аэролифтом пульпа переливается в распределительные желоба и, вытекая при вращении желобов через отверстия в их днище и распределяется по поверхности чана. Твердые частицы вновь осаждаются на дно аппарата, подгребаются к эрлифтной трубе, и таким образом устанавливается непрерывная циркуляция пульпы. Основное достоинство этих аппаратов - их небольшая высота и хорошая аэрация пульпы. К недостаткам этих чанов относится постепенное накопление в них крупных тяжелых частиц, что заставляет периодически прибегать к их очистке. К аппаратам с пневмомеханическим перемешиванием относится агитатор механического типа с периферийным расположением эрлифтных труб.

Кроме перечисленных аппаратов, в практике цианирования применяют и другие. Золотосодержащие материалы с повышенным количеством сульфидов, а также теллуристые руды, цианирование которых сопровождается увеличением расхода кислорода, иногда выщелачивают во флотационных машинах. Последние обеспечивают высокую интенсивность перемешивания и хорошую аэрацию пульпы, что ускоряет цианирование и повышает извлечение золота. Нередко измельчение золотосодержащих руд ведут в оборотном цианистом растворе. В этом случае значительная часть золота выщелачивается уже при измельчении; золотосодержащий раствор направляют на осаждение золота, а сгущенную пульпу дополнительно выщелачивают в агитаторах.

Операции обезвоживания являются вспомогательными, но значение их при гидрометаллургическом извлечении металлов весьма

велико. При обезвоживании и промывке остатков от выщелачивания (хвостов) удается свести к минимуму потери реагентов и извлекаемых металлов с влагой, неизбежно присутствующей в отвальных хвостах от выщелачивания.

Операции обезвоживания включают в себя процессы отделения растворов от хвостов путем отстаивания (сгущения) и последующей их декантации или фильтрации пульп.

Декантация - отделение твердых веществ от жидкости после отстаивания путем слива верхнего осветленного слоя жидкости.

Сгущение пульп, основанное на разнице плотности раствора и твердых веществ, приводит лишь к частичному обезвоживанию. Более полное обезвоживание требует применения фильтрации под действием вакуума или давления.

В большинстве случаев отстаиванием пульпы при сгущении достигают 50 % содержания жидкости в пульпе (по массе) или ж:т=1:1. Предел сгущения зависит от крупности и удельного веса обрабатываемой руды.

При фильтрации конец обезвоживания определяется окончанием отделения жидкости под действием разрежения или давления. Обезвоживание фильтрацией достигает значительно более высокого предела, чем обезвоживание сгущением. Содержание влаги в кеках после фильтрации обычно составляет от 14…22 % до 28…33 %; оно зависит от крупности, плотности твердого вещества, состава и характера пульпы и других факторов. Следует заметить, что установка и эксплуатация сгустителей дешевле, чем фильтров, поэтому перед фильтрацией часто применяют сгущение, особенно тогда, когда операция обезвоживания является промежуточной в технологической схеме переработки исходного сырья. Отделение растворов от хвостов выполняется способом декантации и может проводиться по двум технологическим схемам - периодической и непрерывной [40, 41, 42].

Периодическая декантация может проводиться в отдельных декантационных чанах и в том же агитаторе, в котором проводится выщелачивание благородных металлов.

В первом случае пульпу после выщелачивания переводят в декантационный чан, где твердые частицы осаждаются, а осветленный

раствор декантируется (сливается) через сифонное приспособление поплавком, находящимся на поверхности жидкости. Осевший на дно чана материал содержит значительное количество золотосодержащего раствора (обычно ж:т=1:1). Для отделения этого раствора сгущенный материал вновь переводят в агитатор, добавляют слабый цианистый раствор и подвергают перемешиванию - репульпации. Затем пульпу снова переводят в декантационный чан, декантируют осветленный раствор и повторяют операции до тех пор, пока практически полностью не отмоют растворенное золото.

Богатые золотосодержащие растворы направляют на осаждение золота. Бедные растворы, полученные при второй, третьей и последующих промывках, используют как оборотные для промывки следующей порции хвостов цианирования. Таким образом осуществляется принцип противотока, позволяющий получать хорошую степень отмывки растворенного золота при ограниченном объеме промывных растворов. Число промывок, которым должны быть подвергнуты хвосты для возможно полного извлечения растворенного золота, зависит от концентрации золота в растворе, объема растворов, применяемых при каждой репульпации, и количества раствора, остающегося в хвостах после декантации. Рассматриваемый процесс, как и всякий периодический, обладает рядом существенных недостатков, ограничивающих его применение.

В настоящее время процесс периодической декантации иногда применяют при цианировании небольшого количества богатых золотом концентратов. В этом случае операции перемешивания и декантации проводят в одних и тех же аппаратах (рис. 4.19).

В чане имеется поплавок, подвешенный на гибком шланге. Этот поплавок регулирует истечение через выпускное отверстие, находящееся на 1/3 высоты чана. При декантации поплавок опускается до уровня сгущенной пульпы в чане. При двукратной декантационной промывке удается отмыть 94…98 % растворенного металла. Если необходимо получить лучшую отмывку, число промывок увеличивают.

Периодическое перемешивание с декантацией на небольших установках позволяет обойтись без специальной аппаратуры для обезвоживания и промывки.

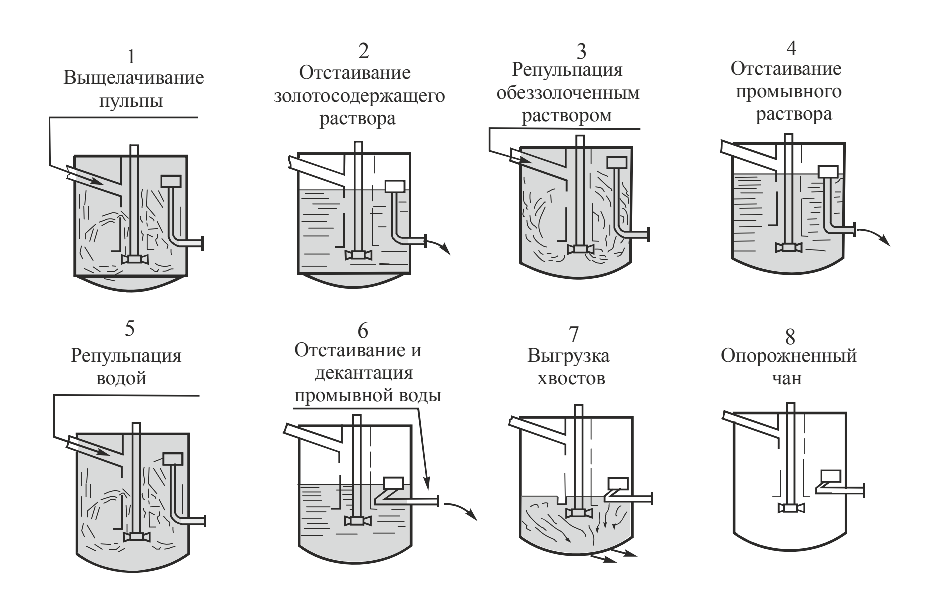


Рисунок 4.19 – Последовательность декантационной обработки пульпы в чанах с механической (импеллерной) мешалкой

Непрерывную противоточную декантацию в системе сгустителей используют в тех случаях, когда обрабатываемые руды не содержат значительного количества глинистых веществ и легко сгущаются. Пульпа после цианирования поступает в систему из нескольких последовательно расположенных сгустителей (рис. 4.20).

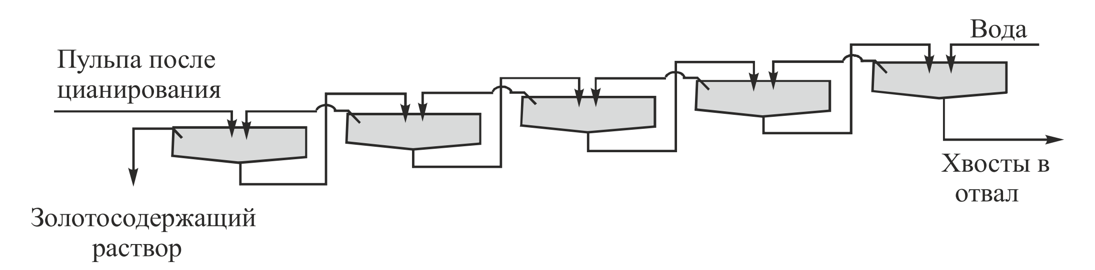


Рисунок 4.20 – Непрерывная противоточная декантация в сгустителях

Сгущенный продукт перекачивается последовательно из первого сгустителя во второй, из второго - в третий и т.д. Из последнего сгустителя отмытые хвосты транспортируют в отвал, а богатый золотосодержащий раствор из первого сгустителя направляется на дальнейшую переработку.

При такой организации рассматриваемого процесса твердый материал (хвосты) последовательно промывается растворами с убывающей концентрацией золота: в первом сгустителе - сливом второго сгустителя, во втором - сливом третьего и т.д. В последнем сгустителе промывку осуществляют подаваемой сюда чистой водой. Таким образом, направление движения хвостов цианирования проти-

воположно движению промывочных растворов, т.е. выполняется принцип противотока. Твердый материал, поступающий из сгустителя в сгуститель, постепенно отдает находящееся в растворенном состоянии золото промывным растворам, а последние, двигаясь во встречном направлении, постепенно обогащаются золотом. Число стадий промывки выбирают, исходя из необходимости достижения желаемой степени отмывки золота, и обычно оно не превышает четырех-пяти. Сгустители в этой схеме располагают каскадно с повышением от первого к последнему. Это позволяет перемещать промывные растворы самотеком. Сгущенный материал перекачивают из сгустителя в сгуститель с помощью насосов.

Преимуществами метода непрерывной противоточной декантации являются небольшой расход электроэнергии, простота и возможность автоматизации действия сгустителей, высокая степень отмывки золота (до 99,7 %). Вместе с тем, этот метод имеет ряд существенных недостатков - большая площадь, занимаемая сгустителями; значительное разбавление золотосодержащих растворов; относительно высокие потери цианида с хвостами. Поэтому его применяют лишь в случаях хорошо сгущаемых пульп и преимущественно в районах с мягким климатом, где сгустители можно разместить на открытом воздухе. Следует отметить, что применение синтетических флокулянтов, многократно ускоряющих процесс сгущения, значительно расширяет возможности этого метода. В настоящее время этот метод широко используется в мировой практике на золотоизвлекательных предприятиях. Для сокращения площади, занимаемой одноярусными сгустителями, могут быть использованы двух- и многоярусные сгустители, работающих также по принципу противотока, когда пульпа поступает на верхний ярус, а промывная чистая вода в предпоследний нижний. На верхнем ярусе получают богатый золотосодержащий раствор в виде верхнего слива, а на нижнем - промытые хвосты

Фильтрование - это процесс отделения твердой фазы от жидкой при помощи пористой перегородки под действием разности давлений, создаваемых разрежением воздуха или избыточным давлением. Эту операцию осуществляют на специальном аппарате-фильтре, который в простейшем случае является сосудом, разделенным пористой

фильтровальной перегородкой. В раздельных частях сосуда создается разность давлений, под влиянием которой жидкость переходит через поры фильтровальной перегородки, а твердые частицы задерживаются этой перегородкой. Таким образом, суспензия (пульпа) разделяется на чистый фильтрат и влажный осадок (кек).

Сопротивление процессу фильтрации слагается из сопротивления фильтровальной перегородки и слоя кека. Для фильтрования цианистых пульп применяют вакуумные фильтры непрерывного и периодического действия. Основными факторами, влияющими на показатели работы вакуум-фильтров, являются гранулометрический состав твердой фазы, содержание твердого в пульпе, величина вакуума, характер применяемой фильтровальной ткани, присутствие в пульпе коагулянтов и флокулянтов, температура пульпы, конструктивные особенности и режим работы фильтра.

С увеличением крупных частиц в пульпе скорость фильтрации возрастает. С увеличением содержания твердого в пульпе производительность фильтра по твердому продукту также возрастает. Поэтому в тех случаях, когда цианирование ведется в относительно разбавленных пульпах, последние перед фильтрованием предварительно сгущают. Снижение остаточного давления увеличивает скорость фильтрации, но вместе с тем уплотняет осадок, ухудшая его проницаемость. При фильтровании цианистых пульп в качестве пористой перегородки используют ткань. Фильтровальная ткань должна хорошо задерживать твердые частицы пульпы, иметь небольшое гидравлическое сопротивление и достаточную механическую прочность. Этим требованиям в наибольшей степени соответствуют ткани из синтетических волокон (капроновые, лавсановые, хлориновые и др.).

Применение коагулирующих и флокулирующих добавок (например, полиакриламида - ПАА) уменьшает сопротивление осадка, увеличивая тем самым скорость фильтрации (и осаждения). Вместе с тем, влажность кека при добавлении ПАА увеличивается вследствие удержания осадком значительного количества внутрифлокулярной воды.

Повышение температуры пульпы снижает вязкость раствора и повышает скорость фильтрации (летом она больше, чем зимой).

Фильтры непрерывного действия значительно производительнее фильтров периодического действия. В них отсутствуют такие вспомогательные операции, как выгрузка кека, сборка фильтра, закачка пульпы и др. Благодаря непрерывному съему осадка с поверхности фильтра непрерывного действия толщину слоя кека на этих фильтрах можно поддерживать меньшей, чем на фильтрах периодического действия, что также способствует увеличению их производительности.

Разделение пульпы не заканчивается образованием влажного осадка на фильтровальной перегородке и собиранием фильтрата в приемный резервуар. Для более полного извлечения растворенного золота после фильтрации цианистых пульп, как правило, проводят промывку кеков. Промывка должна обеспечить высокое извлечение растворенного золота при минимально возможном разубоживании цианистого растворов по золоту и потерях золота с влажными кеками.

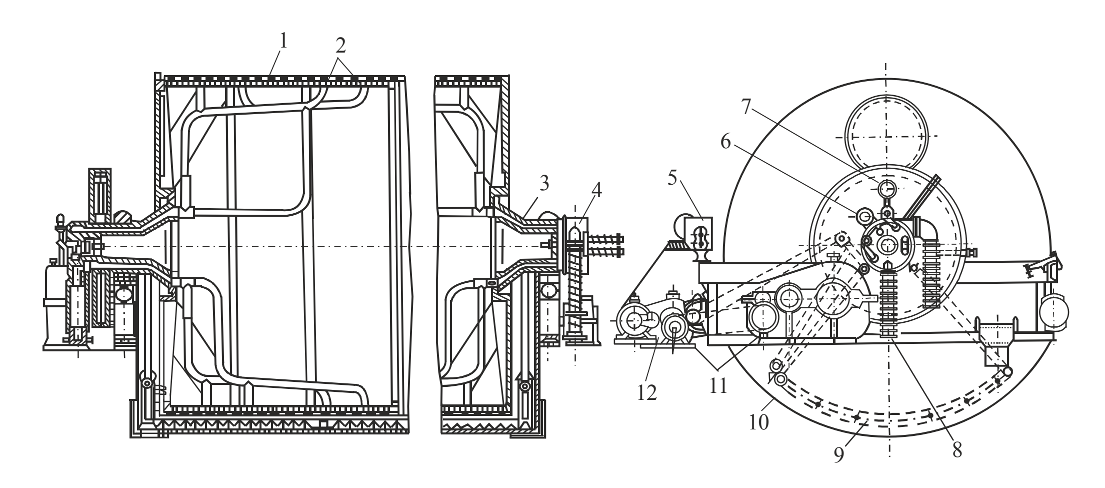
Чаще всего промывку осуществляют непосредственно на фильтре фильтрованием воды или промывного раствора через слой кека.

Для фильтрации цианистых пульп, где твердая фаза представлена хорошо фильтруемым зернистым материалом, обычно применяют вакуум-фильтры непрерывного действия. К ним относятся фильтры барабанного и дискового типов.

Барабанный вакуум-фильтр (рис. 4.21) представляет собой полый барабан диаметром 1,8…3,0 м и длиной 0,9…4,4 м, медленно вращающийся на цапфах в подшипниках скольжения. Внешняя поверхность барабана радиальными ребрами разделена на отдельные ячейки (секции), покрытые снаружи перфорированными листами. Внутренние полости ячеек изолированы друг от друга и соединены трубками с цапфами. Концы трубок выведены на торцевые поверхности цапф, к которым пришлифованы неподвижные распределительные головки.

Снаружи барабан обтягивается фильтровальной тканью площадью 5…40 $м^2$, которая закрепляется на его поверхности с помощью резиновых жгутов и навивки из мягкой проволоки. Барабан приводится во вращение электродвигателем через редуктор с вариатором скоростей. Нижняя часть барабана (примерно одна треть) погружена

в ванну, куда непрерывно подается фильтруемая пульпа. Уровень пульпы в ванне поддерживается постоянным с помощью переливного окна.



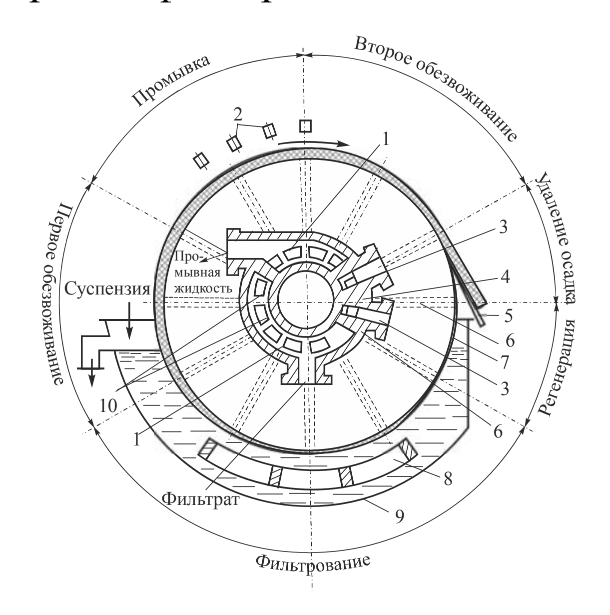
1 – барабан; 2 – трубки для отвода фильтрата; 3 – цапфа; 4 – распределительная головка; 5 – устройство для намотки проволоки; 6 – трубопровод для подачи сжатого воздуха; 7 – вакуумметр; 8 – трубопровод для удаления фильтрата; 9 – маятниковая мешалка; 10 – ванна (корыто); 11 – привод барабана; 12 – привод мешалки

Рисунок 4.21 – Барабанный вакуум-фильтр с наружной фильтрующей поверхностью

Под барабаном расположена медленно качающаяся маятниковая мешалка, предотвращающая осаждение твердых частиц на дно ванны. Образующийся на поверхности фильтра слой кека снимается ножом. При вращении барабана ячейки в определенной последовательности соединяются с вакуумной линией или линией сжатого воздуха. Нужная последовательность достигается с помощью распределительной головки. Головка представляет собой неподвижный фигурный блок, имеющий четыре полости. Две большие полости соединены с вакуумной линией, две полости меньших размеров - с линией сжатого воздуха.

При вращении барабана (рис. 4.22) ячейка, находящаяся в ванне с пульпой, подсоединяется к вакуумной линии. Под действием вакуума раствор через трубку, соответствующее ей отверстие в торце цапфы и полость распределительной головки уходит в сборник фильтрата, а на поверхности ячейки образуется слой кека. При выходе из пульпы ячейка еще некоторое время остается соединенной с той

же полостью головки, поэтому через слой кека просасывается воздух, вытесняющий из пор кека фильтрат.



1 – полости распределительной головки, сообщающиеся с вакуумной линией; 2 – разбрызгивающее устройство для промывной жидкости; 3 – полости распределительной головки, сообщающейся с линией сжатого воздуха; 4 – распределительная головка; 5 – нож для съема кека; 6 – трубка для отвода фильтрата; 7 – барабан; 8 – маятниковая мешалка; 9 – ванна для пульпы; 10 – отверстия в торце цапфы

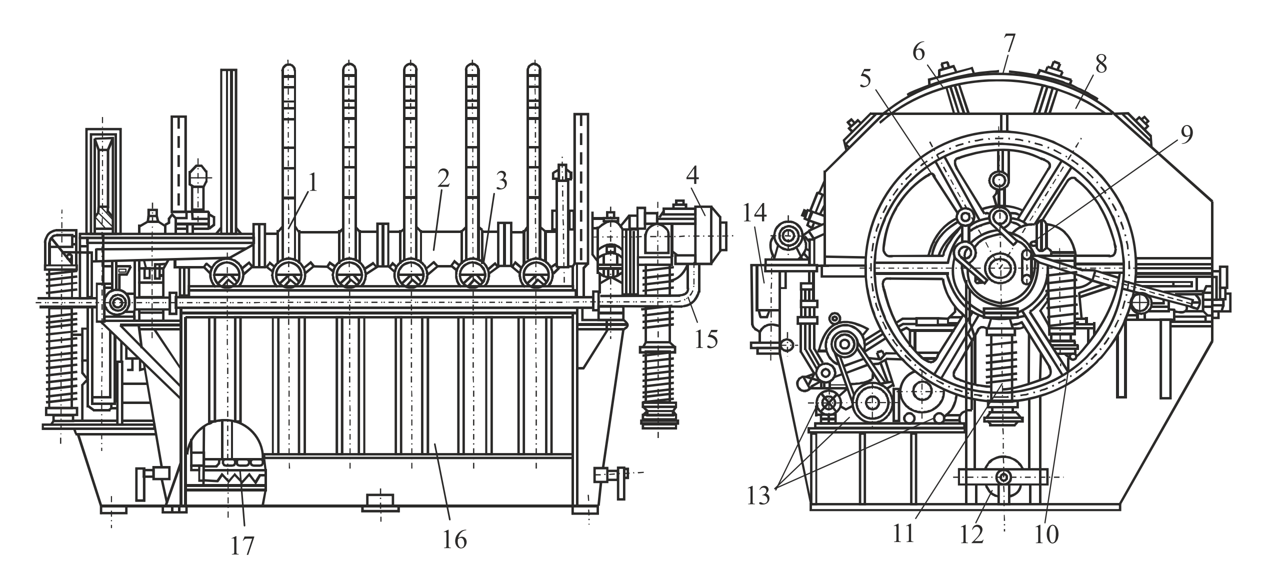
Рисунок 4.22 – Схема работы барабанного вакуум фильтра

При дальнейшем движении ячейки на поверхность кека с помощью разбрызгивающих устройств подается промывной раствор, который через полость отводится в сборник промывных растворов. Далее следует второе обезвоживание, при котором ячейка продолжает оставаться соединенной со сборником промывных растворов. В зоне съема кека ячейка через полость подсоединяется к магистрали сжатого воздуха. Под давлением последнего происходит вспучивание ткани, что облегчает съем осадка ножом. Завершающей операцией цикла является регенерация ткани, заключающаяся в продувке ее сжатым воздухом, подаваемым в ячейки через соответствующую полость. Таким образом, каждая ячейка последовательно проходит зоны фильтрования, первого обезвоживания, промывки, второго обезвоживания, удаления осадка и регенерации ткани, после чего цикл повторяется.

Удельная производительность таких фильтров достигает 3…5 т/(м^2·сут.) при фильтровании пульп, содержащих зернистый материал, и снижается до 1 т/(м^2·сут.) при значительном содержании в пуль-

пе тонких классов. Барабанные фильтры просты, удобны в эксплуатации, обеспечивают удовлетворительную промывку хвостов. Поэтому их широко применяют для фильтрации цианистых пульп. Вместе с тем, эти фильтры не применимы для фильтрации глинистых и других трудно фильтруемых пульп. Это связано с тем, что при низкой скорости фильтрования слой кека, образующийся на поверхности барабана за тот небольшой (не более 3…4 мин) промежуток времени, в течение которого каждая ячейка находится в корыте с пульпой, оказывается весьма тонким (менее 5 мм), что затрудняет его отдувку и съем ножом.

Дисковые вакуум-фильтры по принципу действия близки к барабанным фильтрам. Дисковый вакуум-фильтр (рис. 4.23) отличается от барабанного конструкцией фильтрующего органа.



1 – диск; 2 – пустотелый вал; 3 – нож; 4 – электродвигатель привода мешалки; 5 – вакуумметр; 6 – спица; 7 – сектор; 8 – тканевый чехол (рубашка); 9 – распределительная головка; 10, 11 – трубопроводы для присоединения к вакуумной линии (отвод фильтрата); 12 – люк для выпуска пульпы; 13 – привод вала; 14 – желоб для сбора перелива; 15 – трубопровод сжатого воздуха; 16 – ванна; 17 – маятниковая мешалка

Рисунок 4.23 – Дисковый вакуум-фильтр

Фильтрующим органом являются диски, набранные из нескольких (обычно 12) секторов. Последние имеют перфорированные стенки и обтянуты фильтровальной тканью. Все секторы закреплены на валу с помощью патрубков и радиальных спиц. Боковые стенки дисков образуют фильтрующую поверхность. Вал фильтра полый, дву-

стенный. В кольцевом пространстве вала проходят продольные ребра, образующие каналы, число которых соответствует числу секторов в диске. Диски расположены так, чтобы каждый сектор сообщался со своим каналом. Каналы выходят на торцевую поверхность вала, к которой прижата распределительная головка. Со стороны входа секторов в пульпу ванна фильтра имеет форму кармана с укрепленными на них ножами для съема кека. В остальном конструкция дисковых вакуум-фильтров подобна конструкции барабанных.

Дисковые фильтры отличаются развитой поверхностью, что является их основным достоинством. Однако вертикальное расположение фильтрующих поверхностей (дисков) затрудняет промывку кека и поверхности фильтра. Поэтому для фильтрации цианистых пульп дисковые фильтры применяют ограниченно, в основном в тех случаях, когда промывку ведут методом разбавления. Для фильтрования глинистых трудно фильтруемых пульп применяют рамные вакуум-фильтры периодического действия (рис. 4.24).

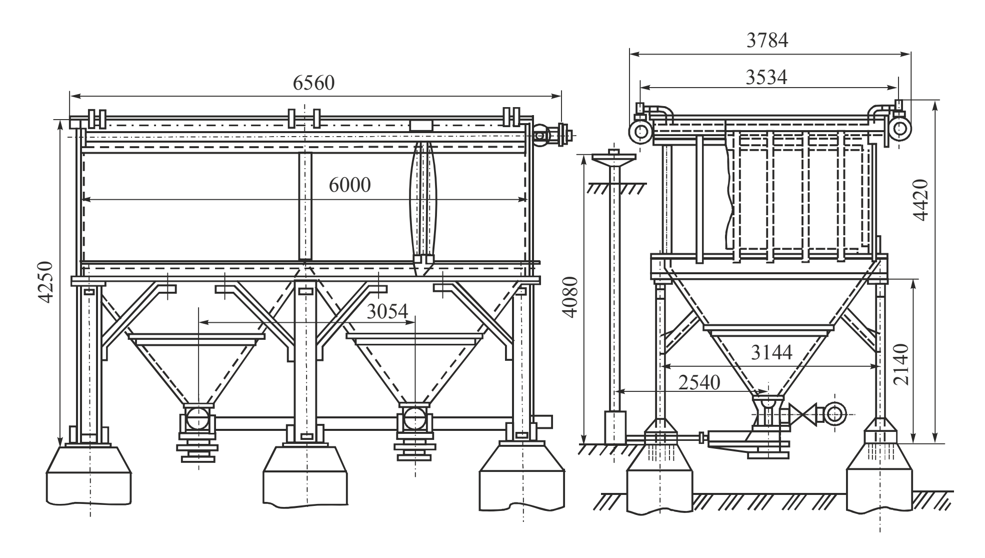


Рисунок 4.24 – Рамный вакуум-фильтр

Рамный вакуум-фильтр состоит из ряда прямоугольных фильтровальных рам, повешенных в общей ванне (рис. 4.25).

Рама представляет собой согнутую П-образную перфорированную железную трубу диаметром 20…25 мм, обтянутую фильтровальной тканью. Во внутреннем пространстве рамы находится решетка из деревянных пластин, препятствующих слипанию фильтровальной ткани. Концы рамы в верхней ее части скрепляют деревянным брусом и с помощью резиновых патрубков подсоединяют к вакуумной ли-

нии. Рамы (обычно 24 или 48 штук общей площадью 204 или 408 $м^2$) подвешивают в прямоугольном чане с пирамидальным днищем (воронкой). Своими концами они опираются на борта чана. В днище чана предусмотрены отверстия, запираемые задвижками, к которым подвешаны трубопроводы для закачки и выпуска пульпы.

Фильтрование происходит следующим образом. В чан фильтра с помощью насоса закачивают пульпу. Под действием разрежения, создаваемого вакуум-насосом, жидкость проходит через фильтровальную ткань внутрь рам и через отверстия в трубах выкачивается в ресивер. Кек отлагается на поверхности рам. Для нормальной работы фильтра необходимо, чтобы рамы все время полностью оставались погруженными в пульпу. Поэтому пульпу по мере понижения уровня непрерывно подкачивают в чан фильтра. Когда толщина осадка достигает 25…50 мм, дальнейшее просасывание раствора становится затруднительным. Тогда разрежение в рамах уменьшают и пульпу спускают в чан-сборник. В фильтр закачивают промывной раствор (или воду) и вновь повышают вакуум. В результате фильтрования промывного раствора через слой кека происходит отмывка растворенного золота. Степень отмывки может быть весьма высокой, так как продолжительность промывки можно регулировать в широких пределах. По окончании промывки и спуска промывного раствора кек отдувают сжатым воздухом, подаваемым внутрь рам, или смывают

струей воды. После этого в днище фильтра открывают задвижки и смывают хвосты в отвал.

Общая продолжительность цикла работы аппарата зависит от характера фильтруемой пульпы и колеблется от 2 до 5 часов. Удельная производительность рамных фильтров довольно низка и обычно составляет 0,2…0,4 т/(м^2·сут.), что в 5…10 раз меньше производительности барабанных вакуум-фильтров непрерывного действия. Это обусловлено периодическим режимом работы фильтра и плохой фильтруемостью перерабатываемых пульп.

4.5 Сорбционно-абсорбционное выделение драгоценных металлов

Сорбция - поглощение газов или паров растворенных веществ твердыми телами (сорбентами) или жидкостями.

Сорбенты (в частности иониты) - нерастворимые вещества в воде и ее растворах, которые вследствие наличия в них ионогенных (активных) групп способны поглощать из растворов электролитов положительно или отрицательно заряженные ионы в обмен на эквивалентное количество других ионов (сорбента), имеющих заряд того же знака.

Адсорбция - поглощение веществ из газовой или жидкой фазы поверхностным слоем твердого тела (адсорбента) или жидкости.

Адсорбенты (в частности активированные угли) – нерастворимые в воде и ее растворах. Это пористые (микропористые) твердые вещества, имеющие большую удельную поверхность (до нескольких сотен квадратных метров на грамм) и способные поглощать из растворов электролитов положительно или отрицательно заряженные ионы в обмен на эквивалентное количество поверхностных ионов внешней обкладки, имеющих заряд того же знака.

Единой теории, которая достаточно корректно описывала бы все виды адсорбции на разных поверхностях раздела фаз не имеется. Имеются следующие наиболее известные теории [43, 44] .

Теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра, которая основывается на следующих положениях.

1. Адсорбция является локализованной и вызывается силами близкими к химическим.

2. Адсорбция происходит не на всей поверхности адсорбента, а на активных центрах, которыми являются выступы либо впадины на поверхности адсорбента, характеризующиеся наличием т.н. свободных валентностей. Активные центры считаются независимыми (т.е. один активный центр не влияет на адсорбционную способность других) и тождественными.

3. Каждый активный центр способен взаимодействовать только с одной молекулой адсорбента, в результате на поверхности может образовываться только один слой адсорбированных молекул.

4. Процесс адсорбции является обратимым и равноосным – адсорбированная молекула удерживается активным центром некоторое время, после чего десорбируется. Следовательно, через некоторое время между процессами адсорбции и десорбции устанавливается равновесие.

В состоянии равновесия скорость адсорбции равна скорости десорбции. Скорость десорбции прямо пропорциональна доле занятых активных центров (x), а скорость адсорбции прямо пропорциональна произведению концентрации адсорбента на долю свободных активных центров.

Адсорбция из водных растворов электролитов происходит, как правило, таким образом, что на твердом адсорбенте из раствора адсорбируется преимущественно ионы одного вида. Преимущественная адсорбция из раствора или анионов, или катионов определяется природой адсорбента и ионов. Механизм адсорбции ионов из растворов электролитов может быть различным, но выделяют обменную и специфическую адсорбцию ионов.

Обменная адсорбция представляет собой процесс обмена ионов между раствором и твердой фазой, при которой твердая фаза поглощает из раствора ионы какого-либо знака (катионы либо анионы) и вместо них выделяет в раствор эквивалентное число других ионов того же знака. Обменная адсорбция всегда специфична, т.е. для данного адсорбента к обмену способны только определенные ионы; обменная адсорбция обычно необратима.

При специфической адсорбции процесс происходит на поверхности твердой фазы ионов какого-либо вида и не сопровождается выделением в раствор эквивалентного числа других ионов того же знака. Твердая фаза при этом приобретает электрический заряд. Это приводит к тому, что вблизи поверхности под воздействием сил электростатического притяжения группируется эквивалентное число ио-

нов с противоположным зарядом, т.е. образуется двойной электрический слой. Взаимодействие концентрирующихся на поверхности зарядов приводит к понижению поверхностной энергии системы. Для случая специфической адсорбции электролита Песковым и Фаянсом было сформулировано следующее правило: на поверхности кристаллического твердого тела из раствора электролита спецефически адсорбируется ион, который способен достраивать его кристаллическую решетку или может образовывать с одним из ионов, входящим в состав кристалла, малорастворимое соединение.

В металлургии благородных металлов для выделения их из цианистых растворов широко используются оба приема.

Технология извлечения благородных металлов данными способами включает три основные операции:

1) сорбция (адсорбция) благородных металлов на ионитах или активированных углях;

2) десорбция (элюирование) благородных металлов каким-либо растворителем (элюентом) с получением элюата - раствора благородных металлов;

3) осаждение из элюата благородных металлов каким-либо способом.

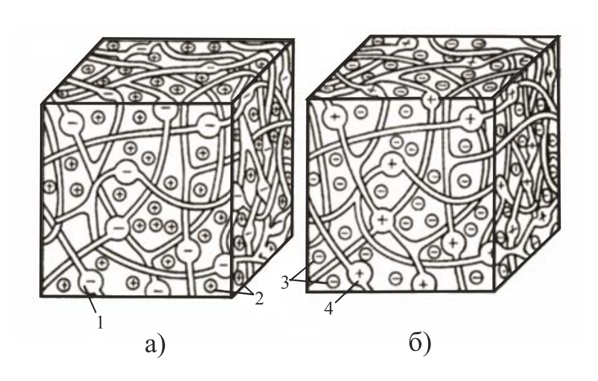
4.5.1 Теоретические основы сорбции цианистых комплексов драгоценных металлов

Сорбция золота ионитами - новое прогрессивное направление в развитии золотодобывающей промышленности.

Ионообменными свойствами обладают очень многие природные и искусственные соединения. Однако по практическому значению первое место занимают иониты на основе синтетических смол - ионообменные смолы.

Макромолекула ионообменных смол состоит из гибких переплетающихся нитей полимерных молекул, углеводородные цепи которых имеют поперечные связи - мостики, образующие матрицу (каркас) - R смолы (рис. 4.26). Матрица несет неподвижно закрепленные на ней заряженные группы - фиксированные ионы. Заряд фиксированных ионов нейтрализуется распределенными внутри смолы подвижными ионами противоположного знака, так называемыми противоионами. Фиксированные ионы связаны с противоионами и образуют с ними ионогенные группы. Подвижность противоионов способ-

ствует вступлению их в реакцию обмена с ионами того же знака, находящимися в растворе. Матрица ионита с фиксированными отрицательными ионами представляет собой полианион, а с фиксированными положительными ионами – поликатион [45].



1, 4 – матрица с фиксированными ионами; 2, 3 – противоионы
Рисунок 4.26 – Пространственные модели: а – катионита; б – анионита

Если фиксированные ионы несут отрицательный заряд, то ионит способен к обмену катионов и называется катионитом, если заряд положительный, то ионит способен к обмену анионов и называется анионитом. При контактировании с растворами электролитов катиониты обменивают находящийся в их структуре противоион, например катион Н+ на эквивалентное количество другого катиона, находящегося в растворе

$$HR + Na^{+} + Cl^{-} \leftrightarrow NaR + H^{+} + Cl^{-}. \quad (4.96)$$

Аналогично аниониты при контактировании с растворами электролитов обменивают находящийся в их структуре противоион, например анион OH^{-}, на эквивалентное количество другого аниона, присутствующего в растворе

$$ROH + Na^{+} + Cl^{-} \leftrightarrow RCl + Na^{+} + OH^{-}. \quad (4.97)$$

В этих уравнениях буквой R обозначен каркас ионита; фаза ионита отмечена чертой.

На ионообменные свойства смолы большое влияние оказывает природа фиксированного иона. Наиболее часто фиксированными ионами являются:

• у катионитов $–SO^{-3}$, $–COO^{-}$, $-PO_3^{-2}$;

• у анионитов $–NH^{3+}$, $= NH^{2+}$, $\equiv NH^{+}$.

Очевидно, что ионный обмен может протекать только в условиях, когда ионогенная группа диссоциирована.

По степени диссоциации ионогенной группы, содержащей в качестве противоиона ион H^{+} или OH^{-}, ионообменные смолы делят на сильно- или слабокислотные катиониты и сильно- или слабоосновные аниониты.

Сильнокислотные катиониты способны к обмену катионами в широком интервале рН, т.е. в кислой, нейтральной и щелочной средах. Наоборот, катиониты, содержащие слабодиссоциирующую карбоксильную группу СООН, являются слабокислотными. Они проявляют ионообменные свойства только в щелочной среде.

Сильноосновные аниониты способны к обмену анионами как в кислой, так и в щелочной среде.

Большое распространение получили ионооообменные смолы с четко выраженными физическими порами - макропористые иониты. Их получают введением в реакционную массу в процессе полимеризации какого-либо инертного органического растворителя (например, высших углеводородов или спиртов), который захватывается массой, а затем удаляется отгонкой уже из пространственного сополимера. Представляя собой как бы затвердевшую губку, такие иониты имеют развитую внутреннюю поверхность, достигающую 40…60 $м^2$ на 1г ионита против 0,1…0,2 $м^2$ для обычных (гелевых) нонитов. Благодаря наличию крупных пор и каналов, облегчающих диффузию ионов к активным центрам, макропористые иониты отличаются повышенными кинетическими свойствами.

Обычно ионообменные смолы получают в виде гранул правильной сферической формы размером (от 0 до –3) мм.

При погружении в воду иониты набухают, поглощая определенное количество воды. Проникновение воды в ионит обусловлено стремлением ионов, находящихся в смоле, к гидратации (можно считать, что ионит представляет собой высококонцентрированный раствор, стремящийся к разбавлению). Набухание сопровождается растяжением пространственной сетки смолы и увеличением ее объема, что облегчает проникновение ионов внутрь зерна ионита и ускоряет

ионный обмен. Способность ионита к набуханию зависит от числа ионогенных групп и степени сшивки матрицы. Чем больше ионогенных групп и чем меньше степень сшивки (жесткость каркаса), тем сильнее набухает ионит. Набухание зависит также от концентрации раствора. Причем в концентрированных растворах набухание слабее, чем в разбавленных. Характеристика набухания определяется коэффициентом набухания, который равен отношению удельного объема набухшей смолы к удельному объему смолы в воздушно-сухой форме. Коэффициент набухания может колебаться в довольно широких пределах. Так, для ионитов на основе стирола и ДВБ он изменяется от 1,5…2,0 для сильно сшитых смол (15…20 % ДВБ) до 5…10 для слабо сшитых (0,5…2,0 % ДВБ).

Одна из наиболее важных характеристик ионита - его обменная емкость, т.е. количество ионов, которое может быть поглощено единицей массы ионита. Различают: полную, равновесную и рабочую обменные емкости. Полная обменная емкость характеризуется максимальным количеством ионов, которое может быть поглощено смолой при полном насыщении всех способных к обмену ионогенных групп, и определяется концентрацией ионогенных групп в смоле. Для полифункциональных смол различают полную обменную емкость по отдельным типам активных групп. Очевидно, что для каждого ионита полная обменная емкость есть величина постоянная. Ее обычно выражают в миллиграмм-эквивалентах на 1 г ионита в воздушно-сухом состоянии.

Равновесная обменная емкость - это количество ионов определенного вида, поглощенных смолой, находящейся в равновесии сраствором определенного состава. Равновесная обменная емкость - величина не постоянная, она зависит от состава раствора (концентрации извлекаемого иона, присутствия примесей и т.д.). Ее обычно определяют статистическим методом: навеску ионита выдерживают в контакте с раствором определенного состава в течение времени, достаточного для установления равновесия, после чего определяют количество поглощенного иона. Равновесную обменную емкость выражают в миллиграмм-эквивалентах или в миллиграммах извлеченного компонента на 1 г ионита в воздушно-сухом состоянии.

4.5.2 Технология сорбционного выщелачивания

В реальных технологических процессах равновесие между ионитом и раствором обычно не достигается. В этом случае пользуются понятием рабочей емкости, понимая под ней содержание извлекаемого компонента, например золота, в ионите в конкретных условиях сорбции. Рабочую емкость выражают в тех же единицах, что и равновесную обменную емкость.

В цианистых растворах золото находится в виде комплексных анионов, поэтому для его сорбции применяют аниониты.

При контакте ионита с цианистым раствором золото переходит в фазу смолы

$$ROH + \left[Au(CN)_2\right]^- \leftrightarrow RAu(CN)_2 + OH^-. \qquad (4.98)$$

По аналогичной реакции сорбируется серебро

$$ROH + \left[Ag(CN)_2\right]^- \leftrightarrow RAg(CN)_2 + OH^-. \qquad (4.99)$$

Реакции обратимы, поэтому с повышением равновесной концентрации золота и серебра в растворе C_{Au}, и C_{Ag}, величина равновесной обменной емкости ионита по золоту E_{Au} и серебру E_{Ag} растет. Зависимости $E_{Au}=f(C_{Au})$, $E_{Ag}=f(C_{Ag})$, т.е. изотермы сорбции, являются важнейшей характеристикой ионита и используются для оценки эффективности его применения в сорбционном процессе.

Кроме золота, на анионите в заметных количествах сорбируются анионы CN^-

$$ROH + CN^- \leftrightarrow RCN + OH^-, \qquad (4.100)$$

а также многочисленные примеси, присутствующие в рабочих цианистых растворах

$$2ROH + \left[Zn(CN)_4\right]^{-2} \leftrightarrow R_2\left[Zn(CN)_4\right] + 2OH^-, \qquad (4.101)$$

$$2ROH + \left[Cu(CN)_4\right]^{-2} \leftrightarrow R_2\left[Cu(CN)_4\right] + 2OH^-, \qquad (4.102)$$

$$2ROH + \left[Fe(CN)_6\right]^{-4} \leftrightarrow R_2\left[Fe(CN)_6\right] + 2OH^-, \qquad (4.103)$$

$$ROH + CNS^- \leftrightarrow RCNS + OH^-. \quad (4.104)$$

В результате протекания этих побочных реакций часть активных групп ионита оказывается занятой анионами примесей, что снижает емкость смолы по золоту. Поэтому при сорбции из технологических цианистых растворов, концентрация примесей в которых может в десятки и даже в сотни раз превосходить концентрацию золота, изотерма сорбции всегда расположена ниже, чем при сорбции из чистых (искусственных) золотосодержащих растворов.

Присутствующие в цианистых растворах анионы проявляют различное сродство с анионитами, т.е. сорбируются ими в различной степени. Еще на ранней стадии изучения сорбции цианистых соединений анионитами было установлено, что анионы имеют различное сродство с сорбентами

$$\begin{gathered}\left[Au(CN)_2\right]^- > \left[Ag(CN)_2\right]^- > \left[Cu(CN)_2\right]^- > \left[Zn(CN)_4\right]^- > \\ > \left[Ni(CN)_4\right]^- > \left[Cu(CN)_3\right]^{-2} > \left[Fe(CN)_6\right]^{-4} > CN^- > OH^-\end{gathered}. \quad (4.105)$$

Депрессирующее действие примесей возрастает с увеличением их концентрации и зависит от положения примеси в ряду сродства с анионитом: чем выше сродство, тем сильнее понижение емкости, обусловленное присутствием этой примеси.

Анионы хлора, сульфата, тиосульфата и другие, также всегда присутствующие в рабочих цианистых растворах, имеют значительно меньшее сродство с анионитами и потому не столь сильно снижают их емкость по золоту.

Важной характеристикой анионита является его селективность по отношению к золотоцианистому комплексу. Селективность ионита зависит от его природы. Многочисленные исследования показывают, что аниониты смешанной основности значительно превосходят по селективности сильноосновные аниониты. При этом в большинстве случаев между селективностью ионита и его емкостью по золоту существует связь: чем селективнее сорбент, тем выше его емкость. Эта связь отражает конкурентный характер сорбции золота и примесей.

Механизм ионообменного процесса включает три стадии диффузии:

1) поглощение противоионов из раствора к поверхности зерна;

2) поглощение ионов в объеме смолы от поверхности вглубь зерна ионита и вытеснение ионов - во встречном направлении;

3) вытеснение ионов от поверхности ионита в объем раствора.

Скорость процесса сорбции определяется скоростью диффузии либо в зерне ионита (гелевая диффузия), либо через пленку раствора, прилегающую к поверхности ионита (пленочная диффузия). В первый период контакта ионита с раствором процесс обычно лимитируется пленочной диффузией, а затем - гелевой.

В реальных условиях скорость сорбции невелика, продолжительность контакта, необходимая для установления равновесия между смолой и золотосодержащим раствором, составляет несколько десятков часов.

В первую очередь сорбируются анионы, обладающие малым сродством с ионитом (железо, медь). Однако при увеличении длительности контакта эти анионы постепенно вытесняются анионами с повышенным сродством со смолой (золото, цинк, никель). Поэтому при насыщении ионита из поликомпонентных растворов его емкость по золоту, цинку и никелю постепенно возрастает, а по железу, меди и серебру проходит через максимум.

4.5.3 Десорбция благородных металлов. Регенерация ионита

Насыщенный ионит наряду с золотом содержит значительное количество примесей - железа, меди, цинка, никеля, ионов CN^- и т.д. Для извлечения золота и удаления примесей ионит подвергают регенерации. В результате регенерации восстанавливаются его сорбционные свойства, что делает возможным его многократное использование. Введение в процесс свежего ионита сводится при этом к минимуму, необходимому лишь для восполнения механических потерь смолы.

Регенерация ионита – сложная и ответственная часть сорбционной технологии. Она заключается в десорбции (элюировании) золота и примесей различными растворителями. Десорбцию проводят в ди-

намических условиях, пропуская десорбирующий раствор (элюент) через слой смолы, находящийся в вертикальной колонне. Динамический способ позволяет достичь высокой степени десорбции при минимальном расходе элюента.

Наиболее эффективным десорбентом золота являются серно – или солянокислые растворы тиомочевины $CS(NH_2)_2$. Десорбирующее действие тиомочевины (ThiO) обусловлено тем, что она образует с золотом прочный комплекс катионного типа $[Au(ThiO)_2]^+$, не удерживаемый анионообменной смолой

$$2RAu(CN)_2 + 4ThiO + 4H^+ + SO_4^{-2} = R_2SO_4 + 2\left[Au(ThiO)_2\right]^+ + 4HCN. \quad (4.106)$$

Кислый характер десорбирующего раствора способствует удалению цианида в виде летучей синильной кислоты, что смещает равновесие реакции вправо. Оптимальному составу десорбирующего раствора соответствуют концентрации тиомочевины 80…90 и кислоты 20…30 г/л. В качестве последней обычно применяют наиболее дешевую H_2SO_4. Наряду с золотом в тиомочевинный раствор переходят также серебро и медь.

Будучи неэлектролитом, тиомочевина не может сорбироваться смолой по ионообменному механизму. Однако молекулы тиомочевины весьма интенсивно поглощаются анионитом в результате физической адсорбции. Поэтому при пропускании тиомочевинного раствора через слой насыщенной золотом смолы первые 1…1,5 объема вытекающего элюата практически не содержат тиомочевины, а следовательно, и золота. И только после насыщения ионита тиомочевиной, когда концентрация последней в элюате достигнет 10…15 г/л, начинается десорбция золота.

Учитывая эти особенности элюирования золота, операцию обработки смолы тиомочевинным раствором ведут в две стадии. На первой, называемой сорбцией тиомочевины, через слой смолы пропускают 1…1,5 объема оборотного (обеззолоченного) раствора тиомочевины; в вытекающем элюате золото и тиомочевина отсутствуют, поэтому его нейтрализуют и направляют в отвал. На второй стадии, называемой десорбцией золота, через насыщенную тиомочевинной смолу пропускают остальной тиомочевинный раствор (4…5 объе-

мов), который максимально полно десорбирует золото. Получаемый золотосодержащий раствор, так называемый товарный регенерат, направляют на осаждение золота.

Проведение процесса в две стадии, во-первых, позволяет повысить концентрацию золота в товарном регенерате и тем самым упростить его дальнейшую переработку и, во-вторых, предотвращает накопление примесей (за счет их вывода с элюатом первой стадии) в тиомочевинном растворе при его использовании в обороте.

Элюирование смолы кислыми растворами тиомочевины не обеспечивает нужной степени регенерации ионита и восстановления его первоначальных свойств. Растворы тиомочевины достаточно полно вымывают из смолы только золото, серебро и медь, тогда как остальные примеси десорбируются лишь в небольшой степени. Поэтому регенерация смол, как правило, предусматривает проведение дополнительных операций с целью удаления всех примесей.

С повышением температуры элюирующих растворов полнота и скорость десорбции золота и примесей возрастают. Поэтому большинство операций регенерации проводят при 40…60°С. Применение более высоких температур невозможно из-за ограниченной термической стойкости сорбента.

Регенерированный ионит возвращают в процесс сорбционного выщелачивания. Товарный регенерат идет на осаждение золота.

Кислые и щелочные элюаты, получаемые при операциях кислотной обработки, сорбции тиомочевины и щелочной обработки, нейтрализуют смешиванием, после чего направляют в отвал. Промывные растворы используют как оборотные для утилизации содержащихся в них ценных реагентов (тиомочевины, цианида, щелочи).

Выделяющиеся при регенерации пары синильной кислоты улавливаются раствором щелочи в специальных поглотителях, получающийся раствор цианистого натрия используют для цианирования.

Общая продолжительность регенерации, включая операции водной промывки, достигает 200…250 часов, из них 75…90 часов занимает десорбция золота, являющаяся наиболее длительной операцией всего регенерационного цикла.

4.6 Нецианистые способы выщелачивания драгоценных металлов из руд

Извлечение золота из руд, россыпей и продуктов их обогащения происходит посредством растворения золота соответствующими реагентами с последующим извлечением золота из раствора. Классическим и наиболее распространенным методом растворения является цианирование.

Однако, в связи с токсичностью метода цианирования исследования ученых были направлены на поиск бесцианидных способов растворения золота. В настоящее время разработаны процессы растворения драгоценных металлов в кислотах, щелочах, водноорганических соединениях, а также тиосульфатное, тиокарбамидное, йодное, бромное, бактериальное и другие.

Переработку концентратов можно осуществлять также на свинцовых заводах совместно со свинцовыми концентратами. В этом случае золотосодержащие концентраты вводят в шихту агломерирующего обжига и при последующей шахтной плавке свинцового агломерата благородные металлы коллектируются черновым свинцом. При рафинировании свинца золото и серебро переходят в серебристую пену, в результате переработки его получают серебряно-золотой сплав (металл Доре), который отправляется на аффинаж.

Переработка золотосодержащих концентратов на медеплавильных и свинцовых заводах позволяет извлекать золото даже из таких упорных концентратов, применительно к которым окислительный обжиг с последующим цианированием огарка дает низкие технологические показатели. Недостатками этого способа являются повышенные расходы на перевозку и значительные потери золота (до 7…10 %), связанные с транспортированием концентрата и многооперационностью медного и свинцового производств. Стремление повысить количество извлекаемого золота привело к разработке ряда других способов переработки золотосодержащих сульфидных концентратов. К ним относятся: окислительно-хлорирующий обжиг, хлоридовозгонка, автоклавное и бактериальное выщелачивание и другие.

Окислительно-хлорирующий обжиг проводят с целью вскрытия тонкодисперсного золота для последующего цианирования. Сущ-

ность его состоит в том, что обрабатываемый материал смешивают с 5…20 % хлористого натрия и обжигают в окислительной атмосфере при 500…600 °С. Образующийся при обжиге сернистый газ и пары серы в присутствии кислорода вступают в реакцию с хлоридом натрия, давая свободный хлор.

Обладая высокой химической активностью, хлор взаимодействует с сульфидами и оксидами железа, образуя хлориды $FeCl_2$ и $FeCl_3$, которые разлагаются кислородом воздуха. Выделяющийся свободный хлор вновь вступает в реакцию и т.д. Такой механизм процесса, связанный с многократной диффузией газообразных продуктов через массу минерального зерна, является причиной образования пористого гематита Fe_2O_3, структура которого благоприятна для доступа цианистых растворов даже к самым глубоким и тонким включениям золота. Благодаря этому при цианировании огарка после окислительно-хлорирующего обжига извлечение золота в раствор выше по сравнению с цианированием огарка после простого окислительного обжига.

Если в исходном материале присутствуют цветные металлы, то в процессе окислительно-хлорирующего обжига они переходят в хлориды. Для извлечения их, а также отмывки водно-растворимого сульфата натрия, не прореагировавшего хлорида натрия и небольших количеств, не разложенных хлоридов железа огарок перед цианированием, следует выщелачивать водой или слабым раствором кислоты.

Необходимым условием для успешного проведения окислительно-хлорирующего обжига является присутствие в обжигаемом материале сульфидной серы. В то же время высокое содержание серы в исходном материале приводит к повышенному расходу хлористого натрия и тем самым снижает экономическую эффективность процесса. Поэтому высокосернистые материалы перед окислительно-хлорирующим обжигом целесообразно подвергать простому окислительному обжигу с получением огарков, содержащих 3…5 % серы.

4.6.1 Хлоридовозгонное выщелачивание

Хлоридовозгонка, так же как и окислительно-хлорирующий обжиг, заключается в том, что золотосодержащий продукт смешивают с

хлористым натрием (или кальцием) и обжигают в окислительной атмосфере. Однако в отличие от окислительно-хлорирующего обжига, являющегося лишь подготовительной операцией к цианированию, хлоридовозгонка предусматривает полный перевод металлического золота в летучий хлорид AuCl и последующее улавливание его из газов в виде продукта, весьма концентрированного по металлу. Такой эффект достигается лишь при высокой температуре, примерно 900…1100 °С. Образующийся хлор вступает во взаимодействие с золотом, давая летучий AuCl

$$2Au + Cl_2 = 2AuCl. \qquad (4.107)$$

В присутствии породообразующих минералов образование AuCl возможно и без участия сернистых соединений [1]

$$2Au + 2NaCl + 0,5O_2 + SiO_2 = 2AuCl + Na_2SiO_3. \qquad (4.108)$$

Одновременно с золотом хлорируются и переходят в газовую фазу серебро и цветные металлы. Хлоридовозгонка может осуществляться в трубчатых вращающихся печах, шахтных печах (после окомкования материала), печах кипящего слоя.

Во избежание спекания сульфидных концентратов при высоких температурах и для уменьшения расхода NaCl на хлоридовозгонку следует подавать предварительно обожженные материалы, содержащие 2…5 % серы. Меньшее содержание серы нежелательно вследствие снижения извлечения золота. Оптимальный расход NaCl составляет 10…15 % массы исходного материала. При недостатке NaCl золото и сопутствующие ему элементы хлорируются не полностью и частично теряются с огарком; избыток NaCl приводит к оплавлению и укрупнению частиц огарка, что также ухудшает извлечение металла. При соблюдении этих условий в возгоны переходит, %: 99 Au, 98 Ag, 96 Cu, 90 Zn. Содержание золота в огарках не превышает 2 г/т.

Переработка возгонов заключается в выщелачивании их водой с переводом в раствор хлористых солей мышьяка, железа, меди, свинца, цинка, а также сульфата и хлорида натрия. Золото при этом восстанавливается до металла и вместе с хлоридом серебра остается в нерастворимом осадке. Суммарное содержание драгоценных метал-

лов в остатке после водного выщелачивания составляет несколько процентов, что позволяет непосредственно плавить его на металл. Раствор хлоридов можно использовать для извлечения цветных металлов.

Процесс хлоридовозгонки весьма универсален, его можно использовать для извлечения золота из концентратов практически любого состава. Важное достоинство этого процесса - возможность комплексной переработки концентратов с извлечением из них не только золота и серебра, но и сопутствующих цветных металлов. К недостаткам хлоридовозгонки следует отнести сложность аппаратурного оформления высокотемпературного обжига и улавливания возгонов. Поэтому хлоридовозгонку в золотодобывающей промышленности пока еще практически не применяют.

4.6.2 Выщелачивание золота царской водкой

Кислотные методы растворения золота в основном используются в аффинажном производстве, при переработке вторичного сырья, очистке золотосодержащих осадков при цементационном методе осаждения золота из цианистых растворов. Золото в чистых неорганических и органических кислотах не растворяется. В смесях соляной и азотной кислот при соотношении 3:1 (царская водка) энергично растворяется по реакциям

$$3HCl + HNO_3 = NOCl + Cl_2\uparrow + 2H_2O; \qquad (4.109)$$

$$Au + HNO_3 + 4HCl = HAuCl_4 + NO + 2H_2O. \qquad (4.110)$$

Окислителем в этой системе является газообразный Cl_2 со стандартным потенциалом $E^0 = +1{,}36$ В, т.е. его потенциал более отрицателен, чем потенциал золота. На образование комплексного соединения хлористого золота необходимо затратить 317 кДж/моль.

Царская водка используется в аффинажной практике и для растворения сплавов, содержащих мало серебра. При этом золото при нагревании в смеси кислот переходит в раствор, а серебро остается в виде хлорида в осадке. Золотосодержащий раствор выпаривают для удаления азотной кислоты, остаток растворяют в воде и золото из

раствора осаждают восстановителями, например цинковым порошком. Метод эффективный, но дорогой и громоздкий, а золото имеет низкую пробность, поэтому применение этого метода ограничено.

4.6.3 Тиокарбамидное (тиомочевинное) выщелачивание

Тиокарбамидное выщелачивание предложено в 40-х годах XX века И.Н. Плаксиным [2]. Оно осуществляется в кислой среде с pH = 2…4, при котором тиокарбамид (тиомочевина) не окисляется, а в качестве окислителя используют сернокислый раствор соли трехвалентного железа $Fe_2(SO_4)_3$. Скорость выщелачивания зависит от pH раствора, а также от концентрации тиомочевины и окислителя. Реакция растворения золота протекает по уравнению

$$Au^0 + 2CS(NH_2)_2 + Fe^{+3} = Au\left[CS(NH_2)_2\right]^{+2} + Fe^{+2}. \qquad (4.111)$$

Способность тиокарбамида [ThiO или $SC(NH_2)_2$] к образованию комплексов определяется наличием группировки NH_2–C–S. Устойчивость тиокарбамидного комплекса золота $[AuThiO]^+$, определенная полярографическим методом, равна $4{,}4\cdot10^{-22}$.

Использование серной кислоты связано с необходимостью сохранения тиокарбамидного комплекса золота, устойчивого при pH<4, и предупреждения гидролиза сульфата железа (III). Применение серной кислоты более эффективно, чем соляной и азотной. Растворение золота в тиокарбамиде в присутствии сульфата железа происходит без участия кислорода. Предполагают, что окисляющая роль сульфата железа (III) связана с образованием комплекса $[Fe(ThiO)_2]^{+3}$ или $[Fe(SO_4)\cdot CS(NH_2)_2]^+$ и тогда вероятна реакция

$$Au + nThiO + \left[Fe\ (ThiO)_2\right]^{+3} = \left[Au(ThiO)_2\right]^{+} + \left[Fe(ThiO)_n\right]^{+2}, \quad (4.112)$$

где n может быть равно 4.

В присутствии сульфидов эта реакция ускоряется и тогда возможно окисление тиокарбамида.

Но если в системе есть кислород, то тиокарбамид им окисляется до дисульфида формамидина, который является сильным окислите-

лем для растворения золота. Реакция окисления тиокарбамида выражена уравнением

$$4NH_2CSNH_2 + O_2 = 2NH_2(NH)CS + 2SC(NH)NH_2 + 2H_2O. \quad (4.113)$$

Такой окислитель, как пиролюзит (MnO_2), растворяется в тиокарбамиде с восстановлением его до Mn^{+2}

$$2NH_2CSNH_2 + MnO_2 + 2H^+ = Mn^{+2} + C_2S_2N_4H_6 + 2H_2O. \quad (4.114)$$

В дальнейшем дисульфид формамидина окисляет золото с образованием комплекса

$$Au + C_2S_2N_4H_6 + NH_2CSNH_2 + 2H^+ = [Au(NH_2CSNH_2)_2)]^+ + CS(NH_2)_2. \quad (4.115)$$

Повышение температуры до 30…40 °С вызывает термохимическое разложение тиокарбамида, которое происходит с образованием цианида и сероводорода по реакциям

$$(NH_2)_2CS = NCNH_2 + H_2S; \quad (4.116)$$

$$H_2S + 0,5O_2 = H_2O + SO. \quad (4.117)$$

При выщелачивании золотых руд, содержащих медь, в виде сульфидов предпочтительнее применять вместо цианидного растворения карбамидное, так как в этом случае растворимость меди в тиокарбамидном растворе в 6…8 раз ниже, чем при цианировании. Но при этом также возможно взаимодействие растворенной меди с тиокарбамидом с образованием прочих комплексов по реакции

$$2Cu^{+2} + 2(n+1)CS(NH_2)_2 = 2Cu[CS(NH_2)_2]^{+n} + (C_2S_2N_4H_6)^{+2}, \quad (4.118)$$

где n = 1, 2, 3, 4.

Образование этих соединений требует дополнительных расходов тиокарбамида. Поэтому с целью сокращения расхода тиокарбамида целесообразно проводить предварительное окисление сульфидов железа, сурьмы, меди в кислой среде гидроксидом железа

$$FeS_2 + 8H_2O + 14Fe^{+3} = 15Fe^{+2} + 2HSO_4^- + 14H^+; \quad (4.119)$$

$$FeS_2 + 8H_2O + 14Fe^{+3} = 15Fe^{+2} + 2SO_4^{-2} + 16H^+; \quad (4.120)$$

$$CuFeS_2 + 4Fe^{+3} = Cu^{+2} + 5Fe^{+2} + 2S^0. \quad (4.121)$$

Из тиокарбамидных растворов золото осаждают цементацией свинцом, цинком, алюминием, сорбцией на активных углях и катионообменных смолах, щелочами, электролизом с нерастворимыми анодами.

Преимущества тиокарбамидного выщелачивания:

• при переработке углистых руд достигается большее извлечение золота по сравнению с цианидной технологией без предварительного окисления углерода;

• перспективность применения для низкосортных отвалов;

• низкая токсичность стоков и отработанных отвалов;

• высокая скорость растворения и меньшее влияние примесей, даже таких, как природный углерод;

• простая схема регенерации растворителя.

Недостатки процесса:

• кислая среда и необходимость использования дорогого антикоррозионного оборудования;

• сложный контроль за процессом выщелачивания из-за возможного разложения растворителя;

• неприменимость к карбонатсодержащим рудам;

• высокая стоимость и дефицитность тиокарбамида.

Перспективность тиомочевинного растворения золота возможна при переработке глинистых углеродсодержащих руд, при подземном и кучном выщелачивании.

Сравнительные испытания выщелачивания одной и той же углеродсодержащей руды выполнены по следующим схемам:

• прямое цианирование;

• хлоринация - цианирование;

• тиомочевинное выщелачивание.

Установлено, что большее извлечение золота получено при тиомочевинном выщелачивании.

Выщелачиванию сернокислыми растворами тиомочевины можно подвергать также флотационный концентрат с содержанием 1 % меди и 130 г/т золота. Расход серной кислоты и тиомочевины составляет 135…180 кг/т и 5 кг/т концентрата, соответственно; извлечение

золота составляет 80 %. С предварительным обжигом расход кислоты снижается до 70 кг/т, тиомочевины до 1,5…2,2 кг/т, а извлечение золота возрастает до 95 %.

Выщелачивание обожженных золотосодержащих концентратов позволяет достичь извлечения золота в раствор по технологии тиомочевинного процесса 90…94 %, а цианистого – 80…92 %.

4.6.4 Тиосульфатное, аммиачное и сульфатное выщелачивание

В этих процессах растворение золота происходит по реакции

$$4Au + 8S_2O_3^{-2} + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4\left[Au\left(S_2O_3\right)_2\right]^{-3} + 4OH^-. \qquad (4.122)$$

Термодинамическая вероятность реального процесса растворения золота по этой реакции велика (величина энергии Гиббса) ΔG_{298}=–81102 Дж/моль, а константа равновесия реакции $K_p=1,3\cdot10^{14}$).

При высоких концентрациях тиосульфата и кислорода более 0,5 моль/л и более 10^{-4} моль/л соответственно вероятность процесса возрастает. При подогреве и с увеличением продолжительности тиосульфат может разлагаться с образованием растворимого сульфид-иона S^{-2}, который при гидролизе образует гидросульфид

$$S^{-2} + H_2O = SH^- + OH^-. \qquad (4.123)$$

Гидросульфид является дополнительным растворителем золота

$$2Au + 2SH^- + ½O_2 = 2\left[AuS\right]^- + H_2O. \qquad (4.124)$$

Кислород может быть деполяризатором, окисляя сульфидные и гидросульфидные ионы до полисульфидных соединений, которые также могут взаимодействовать с золотом в присутствии кислорода

$$2Au + S_2^{-2} = 2\left[AuS\right]^-. \qquad (4.125)$$

В практических условиях изучено тиосульфатное выщелачивание золота в автоклавном процессе разложения сульфидов цветных металлов в аммиачной среде. Показано, что первым продуктом окисления сульфидной серы в аммиачной среде является тиосульфат, который последовательно окисляется до тионата, сульфита, сульфата и

сульфамата ($NH_2SO_4^-$). Установлено каталитическое действие ионов меди, присутствие которых в 18…20 раз увеличивает скорость растворения благородных металлов. В этом процессе особое значение имеет температурный фактор. Заметное растворение начинается при температуре 50 °С, а оптимальная температура растворения золота в тиосульфате составляет 80 °С. В таких условиях концентрация кислорода в растворе, несмотря на эффективное накислороживание, крайне низка, что замедляет процесс. В связи с этим при тиосульфатом растворении и повышенной температуре необходимо применение других окислителей. Весьма эффективным окислителем могут быть аммиачные комплексы меди, кобальта, которые переходят в тиосульфатные комплексы

$$\left[Cu\left(NH_3\right)_4\right]SO_4 + 2Na_2S_2O_3 + 4H_2O = Na_2\left[Cu\left(S_2O_3\right)_2\right] + Na_2SO_4 + 4Na_3OH . \quad (4.126)$$

Реакция растворения золота при этом выглядит так

$$Au + 2Na_2S_2O_3 + Na_2\left[Cu\left(S_2O_3\right)_2\right] = Na_3\left[Au\left(S_2O_3\right)_2\right] + Na_3\left[Cu\left(S_2O_3\right)_2\right]. \quad (4.127)$$

В тиосульфатом процессе требуется определенное соотношение растворителя $Na_2S_2O_3$ и окислителя, оптимальным соотношением является 5:1, при этом в аммиачных тиосульфатных растворах наблюдается переход двухвалентного катиона меди в комплексные соединения

$$Cu^{+2} \rightarrow Cu\left(NH_3\right)_4^{+2} \rightarrow Cu\left(S_2O_3\right)_2^{-2}. \quad (4.128)$$

При меньшем соотношении скорость растворения зависит от концентрации тиосульфат-иона, при этом на золоте возможно отложение сульфида одновалентной меди, а степень этого пассивирующего покрытия также зависит от соотношения окислителя и растворителя и от концентрации тиосульфата. При повышении концентрации в 8 раз константа скорости растворения золота увеличивается в 2,26 раза.

Несмотря на эффективность и перспективность малотоксичного тиосульфата, оптимальные параметры растворения золота (высокая концентрация и температура, наличие сульфата меди) вызывают значительное разложение растворителя. При комнатной температуре и концентрации тиосульфата в растворе 10…80 г/л его разложения в

течение суток почти не наблюдается. Однако после 30 часов при непрерывном перемешивании отмечается некоторое разложение тиосульфата, особенно оно усиливается с ростом температуры более 60 °С, так, повышение температуры от 40 до 80 °С увеличивает скорость разложения в 4 раза. С введением в раствор сульфата меди разложение заметно активизируется. При концентрации тиосульфата 80 г/л после 72 часов агитации в присутствии сульфата меди скорость его разложения возрастает в 4 раза. Скорость разложения тиосульфатного раствора в присутствии сульфата меди 1 г/л увеличивается в 10 раз по сравнению с раствором, не содержащим сульфата меди. Эти обстоятельства снижают экономическую целесообразность тиосульфатного процесса.

Для регенерации тиосульфата предложено добавлять в маточные растворы после осаждения благородных металлов растворимые сульфиды или элементную серу

$$2NH_3 + SO_3^{-2} + S^0 + H_2O \rightarrow \left(NH_4\right)_2 S_2O_3. \qquad (4.129)$$

Для сохранения устойчивости тиосульфата в процессе выщелачивания элементную серу вводят вместе с рудой в цикл измельчения.

Кроме разложения тиосульфата основной причиной торможения тиосульфатного процесса растворения золота является пленочная пассивация кислородно-гидратными покрытиями. Для активации процесса необходимо применять вещества с восстановительными свойствами. Такими могут быть соли одновалентного таллия и низшие этаноламины (2 г/л). Если исключить эти побочные явления, то тиосульфатное растворение при нормальной температуре позволяет снизить расход растворителя в 6…7 раз, окислителя - в 5 раз. При этом достигается скорость растворения золота, сопоставимая с цианированием (~1,5 мг/(см^2·час).

4.6.5 Выщелачивание в растворах хлора

Этот процесс не менее эффективен, чем цианирование. Добавки других хлорсодержащих ионов еще в большей степени увеличивают растворимость золота. В хлорно-хлоридной среде, т.е. в растворе

хлора и хлорида натрия, где хлор является не только окислителем, но и комплексообразователем, растворение золота идет по реакциям:

$$Au + Cl_{(р-р)} + Cl^{-} = AuCl_{2}^{-}; \qquad (4.130)$$

$$Au + 1{,}5Cl_{2(р-р)} + Cl^{-} = AuCl_{4}; \qquad (4.131)$$

$$AuCl_{2}^{-} + Cl_{2(р-р)} = AuCl_{4}^{-}. \qquad (4.132)$$

Подкисление раствора соляной кислотой дает больший эффект по сравнению с азотной и серной кислотами вследствие повышения концентрации хлорид-ионов.

В последние годы предложен метод растворения золота в кислых хлоридных и хлоридно-сульфатных растворах. В качестве окислителя используют пиролюзит MnO_2, что способствует медленному образованию в объеме раствора активного хлора.

Из хлоридных растворов золото легко восстанавливается щавелевой и муравьиной кислотами, хлоридом олова, углеродом, цинком, оксидом углерода, диоксидом серы и др.

Процессы хлоринации золота из руд и концентратов широко применялись со второй половины XIX в. В XX в. методом хлоринации выщелачивалось золото из полиметаллических руд. В настоящее время этот метод применяется в ЮАР и Англии для извлечения золота из шламистых руд и продуктов.

До цианидного выщелачивания золота процесс хлоринация золота был основным классическим методом. Золотосодержащая руда обрабатывалась хлорной известью $CaOCl_2$ в присутствии раствора серной кислоты. Газообразный хлор переводил золото в раствор, а серебро оставалось в осадке в виде хлорида серебра, из которого серебро выщелачивали раствором тиосульфата натрия.

Основная система хлоридного выщелачивания: кислота (соляная и серная) - хлорид натрия - окислитель (гипохлорит калия или натрия, возможно, перманганат калия, диоксид марганца).

Во всех случаях активным началом растворения является образующийся в этой системе хлор. В присутствии гипохлорита как растворителя, золото также активно растворяется при кучном и авто-

клавном выщелачивании. Но добавка соляной кислоты и хлорида натрия сокращает расход окислителя.

Кислотное гипохлоритное выщелачивание рассматривается как процесс, альтернативный цианированию. В кислом гипохлоритном растворе хлорида натрия выделяют три области значений pH:

1) pH >7,5 – образуется гипохлорит-ион ClO^-;

2) pH = 3…7,5 – хлорноватистая кислота;

3) PH <3 – хлор (Cl_2).

Образование хлора идет в две стадии

$$1)\ NaClO + H_2O \rightarrow HClO + NaOH. \qquad (4.133)$$

Хлорноватистая кислота HClO в растворе соляной кислоты диссоциирует с образованием хлора

$$2)\ H^+ + Cl^- + HClO = Cl_2 + H_2O. \qquad (4.134)$$

Количество хлора зависит от pH раствора и концентрации хлорида. При растворении золота вначале образуется хлорид золота

$$2Au^0 + Cl_2 \rightarrow 2AuCl. \qquad (4.135)$$

Скорость растворения контролируется скоростью удаления хлорида золота с поверхности частицы по реакции

$$AuCl + Cl_2 + Cl^- \rightarrow 2AuCl_4^-. \qquad (4.136)$$

Но есть и другие варианты объяснения растворения золота

$$2Au + 3Cl_2 = 2AuCl_3; \qquad (4.137)$$

$$2Au + 3HCl + 3HClO = 2AuCl_3 + 3H_2O; \qquad (4.138)$$

$$AuCl_3 + 0{,}5Cl_2 = AuCl_4^-; \qquad (4.139)$$

или другой

$$2Au + Cl_2 + 2Cl^- \rightarrow 2AuCl_2^-; \qquad (4.140)$$

$$AuCl_2^- + Cl_2 \rightarrow AuCl_4^-. \qquad (4.141)$$

Во всех случаях конечным является образование комплексного иона $AuCl_4^-$.

Как было показано в цианидном процессе, гипохлоритное растворение золота также является по сути электрохимическим.

В случае применения сернокислотно-хлоридно-пиролюзитовой системы реакция растворения золота имеет вид

$$2Au + 3Mn^{+4} + 8Cl^{-} \rightarrow 2AuCl_4^{-} + 3Mn^{+2}. \quad (4.142)$$

В этой системе промежуточной является реакция образования хлора

$$Mn^{+4} + 2Cl^{-} \rightarrow Mn^{+2} + Cl_2. \quad (4.143)$$

Возможна также реакция

$$2Au + 3Cl_2 + 2Cl^{-} \rightarrow 2AuCl_4^{-}. \quad (4.144)$$

Суммарная реакция имеет вид

$$2Au + 3MnO_2 + 7H_2SO_4 + 8NaCl = 2HAuCl_4 + 3MnSO_4 + 4Na_2SO_4 + 6H_2. \quad (4.145)$$

Преимуществом этого способа растворения золота является и возможность растворения сульфидов, в частности пирита и арсенопирита, и вскрытие частиц золота, законсервированного в них, чего не происходит при цианировании

$$2FeS_2 + 15MnO_2 + 14H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + 15MnSO_4 + 14H_2O; \quad (4.146)$$

$$FeAsS + 7MnO_2 + 6H_2SO_4 = FeAsO_4 + 7MnSO_4 + 6H_2O. \quad (4.147)$$

Осаждение золота из растворов хлоридного выщелачивания производится введением в раствор сульфата железа (II), который нейтрализует избыток хлора и при этом восстанавливает золото

$$6FeSO_4 + 3Cl_2 = 2Fe_2(SO_4)_3 + 2FeCl_3; \quad (4.148)$$

$$2AuCl_3 + 6FeSO_4 = 2Au + 2Fe_2(SO_4)_3 + 2FeCl_3, \quad (4.149)$$

осадить золото можно сернистым газом

$$SO_2 + Cl_2 + 2H_2O = H_2SO_4 + 2HCl; \quad (4.150)$$

$$2AuCl_3 + 3SO_2 + 6H_2O = 2Au + 6HCl + 3H_2SO_4, \quad (4.151)$$

хорошо осаждает золото древесный уголь

$$4AuCl_3 + 6H_2O + 3C = 4Au + 12HCl + 3CO_2. \qquad (4.152)$$

4.6.6 Йодидное выщелачивание

Галогены (хлор, йод, бром – элементы VII группы Периодической системы Д.И. Менделеева) являются хорошими окислителями, их химическая активность возрастает с увеличением порядкового номера элемента [46, 47].

Йод (йодид) при низких концентрациях, не являясь токсичным, может быть использован в качестве растворителя золота [3].

Растворитель золота на основе йода состоит соответственно из йода I_2 и йодида I^- в отношении $I_2:I^-=1:(5…9)$. Растворение золота происходит по реакции

$$Au^0 + ½I_2 + I^- = AuI_2^-. \qquad (4.153)$$

Реакции возможны при значениях pH=3,5…9,5. Для предотвращения выщелачивания железа из сульфидных минералов значения pH среды необходимо повышать до 6 и более, добавляя при этом бикарбонат калия или аммония.

Процесс может быть экономичным, если раствор йодида золота в дальнейшем регенерировать электролизным выделением йода, осаждая при этом золото. При электролитическом выделении происходят реакции

- на катоде

$$AuI_2^- + \overline{e} = Au + 2I^-; \qquad (4.154)$$

$$I_3^- + 2\overline{e} = 3I^-; \qquad (4.155)$$

$$H_2O + \overline{e} = 0,5H_2 + OH^-. \qquad (4.156)$$

- на аноде

$$I^- - \overline{e} = 0,5I_2; \qquad (4.157)$$

$$3I^- - 2\overline{e} = I_3^-. \qquad (4.158)$$

С целью удешевления процесса, поскольку йод дорогостоящий материал, рекомендуется введение в выщелачивающий раствор нитрата щелочного металла. В этом случае процесс ведут в кислой среде по реакции

$$2NO_2^- + 2I^- + 4H^+ \leftrightarrow I_2 + 2NO + 2H_2O, \qquad (4.159)$$

при этом снова образуется нитрит. Последний при взаимодействии с кислородом

$$2NO + 2O^{-2} \leftrightarrow 2NO_2^-, \qquad (4.160)$$

а затем

$$2NO_2^- + H_2O \leftrightarrow HNO_3 + HNO_2. \qquad (4.161)$$

Из йодидных растворов золото можно выделить не только применяя электроосаждение, но и сочетая химическое осаждение и сорбционное извлечение.

К раствору с йодидом золота добавляют раствор пероксида водорода, выделяют выпавший осадок элементарного йода, а в золотосодержащий раствор вводят анионообменную смолу типа АВ-17-84С, обработанную раствором аминокислот. Раствор перемешивают со смолой, затем смолу отделяют, промывают, сушат, прокаливают с получением конечного золотосодержащего продукта.

При наличии в минеральном сырье сульфидных минералов взаимодействующих с йодом, реакция идет по следующему варианту

$$FeS_2 + 7I_2 + 8H_2O = Fe^{+2} + 2SO_4^{-2} + 16H^+ + 14I^-. \qquad (4.162)$$

4.6.7 Бромидное выщелачивание

Первоначально растворение золота по этому процессу проводилось с применением смеси кислоты, бромидов и броматов. Смесь бромидов и броматов окислялась с выделением элементарного брома. Бромная технология основана на использовании смеси растворов хлора (или гипохлорита) и бромида [4]. Растворенное золото осаждается металлическим цинком или сульфатом железа (П). Технология бромцианирования применяется при переработке теллуристых руд.

Для извлечения золота из руд и скрапа разработан процесс с применением гидантиона в комбинации с ионом бромида. Дибромдиметилгидантин в воде диссоциирует с получением гипобромной кислоты и диметилгидантиона (ДМН), согласно следующей реакции

$$Br_2(ДМН) + 2OH^- \rightarrow 2HOBr + ДМН^-, \qquad (4.163)$$

гипобромная кислота окисляет золото до трибромида золота

$$2Au^0 + 3HOBr + 3Br \rightarrow 2AuBr_3 + 3OH^-, \qquad (4.164)$$

а затем образует комплекс тетрабромида золота

$$AuBr_3 + Br^- \rightarrow AuBr_4^-. \qquad (4.165)$$

4.6.8 Выщелачивание в серощелочных растворах

Серощелочные растворы получают растворением серы и сульфида серы в водных растворах или суспензиях гидроксидов. Метод применяется для очистки технологических растворов и сточных вод от примесей металлов [35,48].

При взаимодействии избытка серы с водными растворами KOH, NaOH или суспензиями $Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$ образуются ионы тиосульфатной и полисульфидной серы со степенью полисульфидности 4…5.

Ненасыщенные растворы серы в гидроксидах щелочных металлов в своем составе имеют еще свободную моносульфидную серу в виде иона HS^-

$$(m+3)\cdot S^- + 5OH^- = HS^- + Sm^- + S_2O_3^{-2} + 2H_2O, \qquad (4.166)$$

где m - степень полисульфидности.

Соотношение этих форм серы зависит от мольного отношения. С его ростом концентрация тиосульфатной и полисульфидной серы увеличивается, гидросульфидной при насыщении раствора снижается до нуля. И тогда реакция диспропорционирования принимает вид

$$(2m+2)S^- + 6OH^- = 2S_{m-2} + S_2O_3^{-2} + 3H_2O. \qquad (4.167)$$

В растворах водных суспензий кальция, магния, бария свободная моносульфидная сера отсутствует, а содержание тиосульфатной и полисульфидной форм постоянно. В щелочных средах преобладает сульфидная сера, а степень полисульфидности (m) зависит от концентрации гидроксида, ее минимальная величина 1,1; максимальная равна 5 - у натрия; 4 - у калия и лития; 2 - у аммония. Начальная стадия наращивания всех форм серы в растворе идет медленно, затем интенсивность со временем возрастает. При растворении основной массы серы степень перехода ее в раствор снова снижается. Фактор влияния в этом процессе температуры значителен. При 40 °С это время около 4 час, а при 95 °С растворение серы заканчивается за 15…20 мин. Скорость растворения на обеих стадиях процесса (медленной и интенсивной) пропорциональна концентрации гидроксидов в первой степени к исходному количеству твердой фазы. Добавление в водную суспензию гидроксида реагента, освобождающего ионы гидроксила и переводящего их в раствор, например, сульфата натрия, увеличивает скорость взаимодействия на обеих стадиях процесса.

Минеев Г.Г. и Панченко А.Ф. предложили механизм растворения серы в щелочах:

• адсорбция ионов гидроксила на поверхности колец серы S_2;

• разрушение колец серы под действием иона OH^- с образованием активированных комплексов $(S–OH)^-$

$$0,5S_2 + OH^- = (S - OH)^-; \quad (4.168)$$

• разрушение активированных комплексов с образованием гидросульфидов и сульфит-ионов

$$2(S - OH)^- = HS^- + HSO_2^-; \quad (4.169)$$

$$2HSO_2^- = S_2O_3^{-2} + H_2O; \quad (4.170)$$

$$HSO_2^- + (S - OH)^- = HS^- + HSO_3^-; \quad (4.171)$$

$$HSO_3^- + OH^- = SO_3^{-2} + H_2O; \quad (4.172)$$

• взаимодействие серы с гидросульфид-ионами и образование полисульфидов

$$S_8 + HS^- \to HS_2^-,\ HS_3^-,\ \ HS_4^-\ \text{и т.д.} \qquad (4.173)$$

$$S_8 + HS_{n-1} = HSn^-; \qquad (4.174)$$

• взаимодействие полисульфид-ионов с сульфит-ионами

$$HS_n^- + SO_3^{-2} \to \left(S_2O_3\right)^{-2} + HS_{n-1}; \qquad (4.175)$$

и с гидроксил-ионами

$$HS_n^- + OH^- = HS_{n-1} + \left(S - OH\right)^-. \qquad (4.176)$$

Изучены параметры серощелочных растворов серы: плотность, вязкость, электропроводность. Вязкость раствора определяется концентрацией гидроксида. Плотность раствора растет линейно с повышением в нем концентрации серы и гидроксида. По электропроводности (которая зависит от концентрации гидроксида) серощелочные растворы являются сильными электролитами. Повышение концентрации серы снижает электропроводность раствора. В кислой среде серощелочные растворы разлагаются с выделением сероводорода и сернистого газа. При pH=6…7 выше установленные формы серы в щелочном растворе разрушаются.

Окислительная способность растворов серы в гидроксиде натрия изучена по отношению к золоту, серебру, тяжелым цветным металлам и железу. Переход металлов в раствор происходит уже при комнатной температуре, с ее ростом скорость растворения усиливается.

Процесс растворения металлов определяется мольным соотношением серы и гидроксида, с его увеличением увеличивается степень растворения в ряду металлов

$$Au < Ni < Cu < Co < Ag < Pb < Zn. \qquad (4.177)$$

Это предполагает возможность селективного выщелачивания металлов. Определяющее влияние на растворение металлов оказывают гидросульфид-ионы и полисульфидные ионы. Для растворения золота основным является дисульфид-ион (S_2^{-2}), никеля - трисульфид-ион (S_3^{-2}), меди и серебра - тетрасульфид-ион (S_4^{-2}).

Растворение золота в серощелочных растворах описывается реакцией

$$2Au + 2HS^{-} + 3S_2^{-2} + 2OH^{-} \rightarrow \left[Au_2(HS)_2\right]^{-2} + 4S^{-2} + H_2O. \qquad (4.178)$$

4.6.9 Выщелачивание в органических растворителях

Растворы органических сульфидов [5, 6, 7] нефтяного происхождения избирательно (селективно) растворяют благородные металлы, в качестве окислителя используется двухлористая медь. Органические сульфиды с ионами извлекаемых металлов образуют устойчивые сольваты. Двухлористая медь, являясь слабым окислителем, достаточно легко восстанавливается до однохлористой меди, которая образует с благородными металлами комплексные соединения. Процесс растворения металлов можно представить следующим образом

$$Me^0 + zCuCl_2 - nS + (x - z - zn)S = \left[Me + 2(x - z)S \cdot \left(CuCl_2^{-}\right)_2\right], \qquad (4.179)$$

где Me - металл в степени окисления z;
S - молекулы-сульфиды;
x - сольватное число.

Сольваты меди ($CuCl \cdot S$ и $CuCl_2 \cdot 2S$) хорошо растворяются в нефтяных сульфидах. С повышением температуры восстановительная способность нефтяных сульфидов по отношению к двухвалентной меди значительно повышается. При 50-кратном избытке нефтяных сульфидов (НС) при 90 °С за 2 часа практически вся Cu(II) восстанавливается до Cu(I).

Растворение золота в нефтяных сульфидах в присутствии окислителя двухлористой меди сопровождается образованием прочных комплексов примерного состава $[Au \cdot CuCl_2^{-} \cdot S]$. С увеличением концентрации окислителя до 0,1 М переход золота в раствор возрастает. Повышение концентрации нефтяных сульфидов более чем на 30 % ведет к снижению скорости растворения золота. По окончании выщелачивания в органическом растворе накапливаются сольваты металлов $[Me + CuCl_2^{-} \cdot S]$, $CuCl \cdot S$ и $CuCl_2 \cdot 2S$. Выделение металлов из органической фазы возможно двумя способами: цементацией цинком или слабым раствором соляной кислоты с восстановлением золота до ме-

талла. При этом находящаяся в органической фазе однохлористая медь диспропорционирует по реакции

$$2CuCl \cdot S = CuCl_2 \cdot 2S + Cu\,. \qquad (4.180)$$

Образующаяся элементная медь является цементирующим агентом для золота. При контактировании органического раствора НС с 0,5М HCl в течение 40 мин при температуре 50 °С золото восстанавливается до 99,6 %. При этом растворитель может многократно использоваться в процессе, что повышает его эффективность.

4.6.10 Автоклавное выщелачивание

Автоклавное выщелачивание сульфидных золотосодержащих концентратов является гидрометаллургическим способом вскрытия тонкодисперсного золота. Как показали исследования И.Н. Масленицкого, И.Н. Плаксина, С.В. Хрящева и др., автоклавное окисление золотосодержащих сульфидов успешно протекает как в кислой, так и в щелочной среде. Приемлемая скорость окисления достигается при 120…180 °С и давлении кислорода 0,2…1,0 МПа [8, 9]. Продолжительность процесса при этих условиях не превышает 2…4 час. Вскрытое золото полностью остается в нерастворимом остатке [49].

Конструкция автоклава, применяемого для окисления сульфидов металлов, приведена на рис. 4.27 и 4.28.

Основные характеристики автоклава: объем – 125 м^3; температура-140 °С; давление - 1,6 МПа; установленная мощность -100 кВт; частота вращение мешалки - 145 мин$^{-1}$.

При выщелачивании в кислой среде, в автоклаве протекают следующие реакции

$$2FeS_2 + 7O_2 + 2H_2O = 2FeSO_4 + 2H_2SO_4; \quad (4.181)$$

$$2FeAsS + 6,5O_2 + 3H_2O = 2FeSO_4 + 2H_3AsO_4. \quad (4.182)$$

Ионы Fe^{+2} окисляются кислородом до Fe^{+3}

$$2FeSO_4 + 0,5O_2 + H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + H_2O. \quad (4.183)$$

Последние, будучи сильным окислителем, также принимают участие в окислении сульфидов.

$$FeS_2 + 7Fe_2(SO_4)_3 + 8H_2O = 15FeSO_4 + 8H_2SO_4; \quad (4.184)$$

$$2FeAsS + 13Fe_2(SO_4)_3 + 16H_2O = 28FeSO_4 + 2H_3AsO_4 + 13H_2SO_4. \quad (4.185)$$

Перешедший в раствор мышьяк осаждается в виде малорастворимого арсената железа

$$2H_3AsO_4 + Fe_2(SO_4)_3 = 2FeAsO_4 + 3H_2SO_4. \quad (4.186)$$

Полнота осаждения мышьяка тем выше, чем выше концентрация ионов Fe^{+3} и меньше кислотность раствора. Ионы Fe^{+3} частично подвергаются гидролизу

$$Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O = Fe_2O_3 + 3H_2SO_4. \quad (4.187)$$

Степень гидролиза возрастает с повышением температуры выщелачивания и уменьшением кислотности раствора.

В результате протекания этих реакций большая часть железа и практически вся сера переходят в раствор, основная масса мышьяка остается в остатке. Последний состоит из компонентов пустой породы, оксида и арсената железа. После отделения от жидкой фазы и промывки он представляет собой благоприятный продукт для извлечения золота цианированием.

При выщелачивании в щелочной среде характер протекающих реакций иной. В этом случае все железо остается в нерастворимом остатке, а в раствор переходит не только вся сера, но и весь мышьяк

$$2FeS_2 + 8NaOH + 7{,}5O_2 = Fe_2O_3 + 4Na_2SO_4 + 4H_2O; \quad (4.188)$$

$$2FeAsS + 10NaOH + 7O_2 = Fe_2O_3 + 2Na_3AsO_4 + 2Na_2SO_4 + 5H_2O. \quad (4.189)$$

Последующее цианирование автоклавного остатка дает весьма высокое извлечение золота. Однако из-за большого расхода щелочи и сложности ее регенерации щелочной процесс по своим технико-экономическим показателям уступает кислому.

По сравнению с окислительным обжигом автоклавное выщелачивание обеспечивает более глубокое вскрытие золота. Это объясняется тем, что при автоклавном выщелачивании вскрываемое золото остается свободным, тогда как при окислительном обжиге оно частично покрывается пленками легкоплавких соединений. Поэтому извлечение золота при цианировании автоклавных остатков выше (до 96…98 %), чем при цианировании огарков. Помимо этого, применение автоклавного метода вскрытия исключает механические потери золота с триоксидом мышьяка, устраняет необходимость сооружения сложных пылеулавливающих систем, значительно улучшает условия

труда обслуживающего персонала. В настоящее время метод автоклавного выщелачиванпия еще не применяют в практике золотоизвлекательной промышленности, главным образом из-за относительно высокой стоимости автоклавов и значительных затрат на получение сжатого кислорода.

4.6.11 Бактериальное выщелачивание

Бактериальное выщелачивание сульфидных золотосодержащих концентратов также является гидрометаллургическим методом вскрытия тонкодисперсного золота. Подобно автоклавному выщелачиванию, оно заключается в окислении золотосодержащих сульфидов с помощью кислорода. Однако приемлемая скорость окисления достигается в этом случае не за счет применения повышенных температур и давлений кислорода, а за счет введения в пульпу микроорганизмов (бактерий), содержащих ферменты, являющиеся биокатализаторами окислительных процессов. Выделяющуюся при окислении энергию бактерии используют для своей жизнедеятельности [9].

Для окисления пирита и арсенопирита наиболее пригодны тионовые железобактерии (Thiobacillus ferroxidans), способные окислять сульфиды, сульфат диоксида железа, элементарную серу, тиофосфат и другие ненасыщенные соединения серы. Механизм окисления сульфидов при бактериальном выщелачивании сложен. Считают, что участие тионовых железобактерий в окислении сульфидов может быть прямым и косвенным.

В первом случае бактерии, закрепляясь на поверхности сульфида, принимают непосредственное участие в окислительном процессе, выполняя функцию переносчика электронов от сульфида к кислороду

$$2FeS_2 + 7O_2 + 2H_2O = 2FeSO_4 + 2H_2SO_4; \qquad (4.190)$$

$$2FeAsS + 6,5O_2 + 3H2O = 2FeSO_4 + 2H_3AsO_4. \qquad (4.191)$$

В качестве промежуточного продукта окисления образуется элементарная сера. В присутствии бактерий она затем окисляется кислородом до серной кислоты. Во втором случае роль бактерий состоит в ускорении процесса окисления сульфата диоксида железа до сульфата оксида.

$$2FeSO_4 + 0{,}5O_2 + H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + H_2O. \quad (4.192)$$

При обычных температурах и давлениях кислорода этот процесс в отсутствие бактерий идет очень медленно. Образующийся сульфат оксида вступает в химическое (без участия бактерий) взаимодействие с сульфидами, окисляя их до сульфатов.

$$FeS_2 + 7Fe_2(SO_4)_3 + 8H_2O = 15FeSO_4 + 8H_2SO_4; \quad (4.193)$$

$$2FeAsS + 13Fe_2(SO_4)_3 + 16H_2O = 8FeSO_4 + 2H_3AsO_4 + 13H_2SO_4. \quad (4.194)$$

Скорость этих реакций достаточно высока. Таким образом, косвенное участие бактерий в окислении сульфидов состоит в регенерации сульфата оксида железа и основное значение имеет прямой механизм [9].

Бактериальное выщелачивание ведут в условиях, благоприятных для жизнедеятельности бактерий (аэрация пульпы воздухом, температура 28…35 °С, pH=1,7…2,4). Продолжительность процесса составляет 90…120 часов. Твердый остаток, содержащий вскрытое золото, отделяют от жидкой фазы, промывают и подвергают цианированию. Бактериальное выщелачивание идет при обычных температурах и давлениях, что выгодно отличает его от автоклавной технологии.

По результатам промышленных испытаний извлечение золота составило 95…98 %, что на 10…15 % выше извлечения при прямом цианировании. Способ используется в настоящее время в промышленной практике.

4.7 Амальгамация золотосодержащих руд и концентратов

Амальгамация - процесс, основанный на способности ртути смачивать частицы металла, проникать в них и образовывать соединения металла со ртутью - амальгаму. Золото амальгамируется легче других металлов, серебро и платина – медленнее. Медь, цинк, алюминий, железо при наличии на их поверхности оксидных пленок практически не амальгамируются. Добыча золота с использованием ртути применялась задолго до новой эры. Процесс амальгамации золота состоит

из двух последовательных стадий: смачивание золота ртутью и диффузии (взаимодействия) ртути в золото [1, 2].

4.7.1 Физико-химические основы смачивания золота ртутью

Смачивание золота ртутью является основной стадией амальгамации. Чем лучше смачивание, тем выше показатели амальгамации. Поскольку амальгамацию проводят в водной среде, то в смачивании золота ртутью участвуют три фазы - золото, ртуть и вода. Известно, что граница раздела двух фаз обладает свободной поверхностной энергией (поверхностное натяжение), величина которой определяется природой соприкасающихся фаз. Чем больше различие в полярности соприкасающихся фаз, тем выше поверхностная энергия [50]. Мерой полярности фазы могут служить такие ее свойства, как диэлектрическая постоянная, дипольный момент молекул и другие молекулярные свойства фазы. Смачивание золота ртутью определяется значением поверхностного натяжения на границе раздела фаз:

- золото - вода ($\sigma_{H_2O/Au}$)
- золото - ртуть ($\sigma_{Hg/Au}$);
- ртуть - вода ($\sigma_{H_2O/Hg}$).

При нанесении капли ртути на золотую пластинку, погруженную в воду (рис. 4.29), она будет растекаться до тех пор, пока не наступит равновесие, определяемое соотношением

$$\sigma_{H_2O/Au} = \sigma_{Hg/Au} + \sigma_{H_2O/Hg} \cdot \cos\theta, \qquad (4.195)$$

откуда

$$\cos\theta = \left(\sigma_{H_2O/Au} - \sigma_{Hg/Au}\right) / \sigma_{H_2O/Hg}.$$

Рисунок 4.29 – Процесс смачивания золота ртутью

Угол θ, называемый равновесным краевым углом смачивания, может служить критерием смачивания. Чем меньше угол θ, тем лучше смачивание. При полном смачивании угол θ стремится к нулю, а $\cos\theta$ - к единице.

Смачиваемость золота ртутью определяется следующими факторами: химическим составом золота и ртути; состоянием поверхности золота и ртути. Чистое золота смачивается ртутью лучше, чем золото, содержащее примеси серебра, и особенно примеси железа и цветных металлов. Это объясняется тем, что примеси, содержащиеся в золоте, образуют на его поверхности оксидную пленку, которая и ухудшает смачиваемость. При появлении оксидной пленки на поверхности золота увеличивается поверхностное натяжение на границе золото-ртуть и уменьшается на границе золото - вода, что увеличивает краевой угол смачивания. Именно поэтому ртуть не смачивает неблагородные металлы и не образует с ними амальгаму, так как они всегда покрыты оксидной пленкой. Однако свежеобразованная, не успевшая окислиться поверхность этих металлов смачивается ртутью так же хорошо, как и чистое золото. Если, например, разломить пластинку цинка, погруженную в ртуть, то поверхность излома сразу же смачивается ртутью.

Химически чистая ртуть смачивает золото хуже, чем ртуть, содержащая небольшие количества (до 0,1 %) других металлов. Увеличение содержания цветных металлов в ртути выше этого предела ухудшает смачиваемость. В этом случае ухудшение смачиваемости объясняется образованием на поверхности ртути оксидных пленок цветных металлов. На смачиваемость золота ртутью влияет состояние поверхности золота. Свежеобнаженная поверхность золотин, образованная при измельчении сырья, смачивается ртутью хорошо. При дальнейшем измельчении поверхность золотин может покрыться слоем тонких частиц сульфидов или минералов пустой породы, что резко ухудшает смачивание и снижает результаты процесса амальгамации. Поэтому эффективнее приводить золото в контакт со ртутью сразу же в момент вскрытия.

Большое значение для смачиваемости золотых частиц имеет состояние поверхности ртути, употребляемой для амальгамации золота.

Ртуть должна быть подвижной, иметь свежую блестящую поверхность. Будучи механически разбита на мелкие капли, она должна при контакте отдельных капель быстро сливаться в одну массу.

Ртуть - легко пемзующаяся жидкость, т.е. разбивающаяся на мелкие, не соединяющиеся при определенных условиях между собой капли. Пемзующаяся ртуть плохо смачивает золотые частицы, легко выносится из цикла и теряется с хвостами обработки. Пемзование ртути - вредный процесс.

Пемзование ртути - образование устойчивых некоалесцирующих капель (шариков) ртути - может быть вызвано попаданием в пульпу масел, углистых и графитовых веществ, а также механическим воздействием дробящей среды. Тонкоизмельченные сульфиды, а иногда силикаты и кварц блокируют сферические частицы ртути и препятствуют их контакту не только с золотыми частицами, но и между собой. Для снижения пемзования необходимо избегать переизмельчения амальгамируемого материала.

Вторая стадия амальгамации мало зависит от технологических параметров процесса амальгамации и определяется, в основном, природой исходных металлов.

Согласно диаграмме состояния золото-ртуть, золото со ртутью образует ряд интерметаллических соединений (Au_3Hg, Au_2Hg, $AuHg_2$) и твердый раствор ртути в золоте, содержащий около 16,7 % ртути, и жидкий раствор золота в ртути с содержанием около 0,1 % золота. Температура плавления их выше 100°С [3, 4, 50].

Если кусочек золота опустить в ртуть и выдержать достаточно долгое время, а затем разрезать, то в первом приближении можно считать, что состав кусочка по сечению будет меняться в соответствии со схемой, показанной на рис. 4.30.

Таким образом, золотая амальгама представляет собой жидкую ртуть, содержащую до 0,1 % золота, в которой диспергированы твердые частицы, представленные золотом, твердым раствором ртути в золоте иинтерметаллическими соединениями. При этом степень перехода золота в соединения со ртутью определяется крупностью извлекаемого золота. Чем мельче золотины, тем больше золота переходит в интерметаллические соединения.

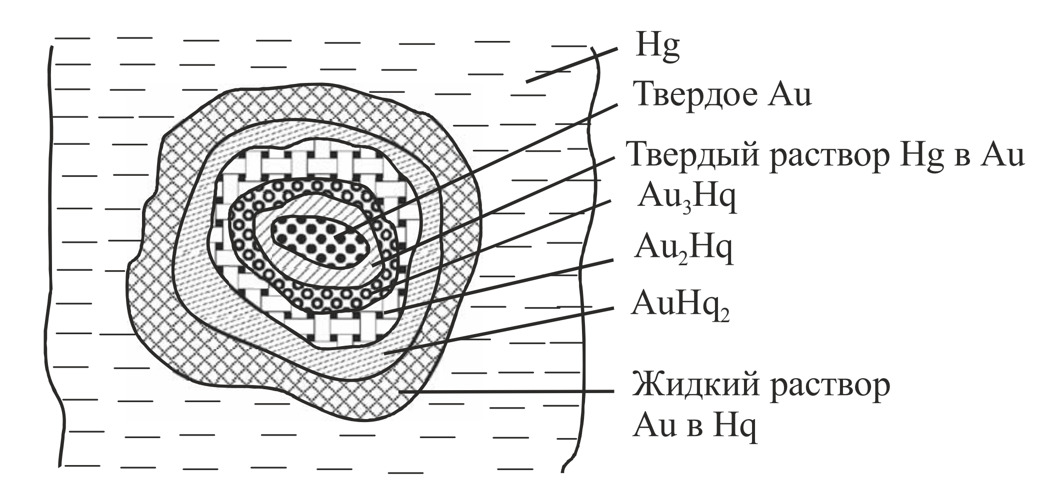


Рисунок 4.30 – Процесс диффузии ртути в золото.

В некоторых случаях извлечение золота амальгамацией неэффективно вследствие затвердевания и хрупкости образующейся амальгамы. Это объясняется попаданием в ртуть значительных количеств меди и железа.

Медь, непосредственно, амальгамируется плохо, но в свежем восстановленном, не окисленном состоянии легко смачивается ртутью. Золотые руды иногда содержат в своем составе некоторое количество минералов меди. При измельчении таких руд возможен переход меди в раствор. Кроме того, ионы меди могут попадать в процесс с промышленными водами. Ионы меди восстанавливаются металлическим железом, попадающим в пульпу вследствие механического истирания измельчающей аппаратуры и шаров. В результате на поверхности железных частиц цементируется медь, которая легко смачивается ртутью и вместе с железом увлекается в амальгаму, делая ее хрупкой.

$$Cu^{2+} + Fe \rightarrow Fe^{2+} + Cu. \qquad (4.196)$$

В целях борьбы с вредным влиянием ионов меди в пульпу добавляют известь, осаждающую медь в виде гидроксида.

4.7.2 Внутренняя амальгамация

Процесс амальгамации осуществляется двумя способами:

• внутренней амальгамацией, которую проводят одновременно с измельчением руды или, чаще, гравитационного концентрата внутри самого измельчающего аппарата;

• внешней амальгамацией, проводимой вне измельчающего прибора (обычно в шлюзах, реже в специальных аппаратах - амальгаматорах).

Внутренняя амальгамация обеспечивает наиболее благоприятные условия для извлечения золота, так как оно контактирует со ртутью в момент обнажения частиц золота. При измельчении перерабатываемого материала свежеобнаженная поверхность золотинок, не успевая покрыться пленками, хорошо смачивается ртутью, что является основным условием для амальгамации золота. При внутренней амальгамации в измельчительный аппарат одновременно с материалом подают также и ртуть.

Количество заливаемой ртути в промежутки времени между заливками зависит от характера материала (вещественного состава, формы и крупности включений золота), содержания в нем золота и условий ведения процесса. Эти параметры процесса амальгамации устанавливают в ходе предварительных исследований и корректируют во время работы по регулированию процесса в промышленных условиях. Отношение количества заливаемой ртути к содержанию золота в сырье на практике колеблется в широких пределах - Hg:Au=(3…10):1. При более крупном золоте отношение ртути к золоту берут (3…6):1, при мелком - (6…10):1. Выгоднее всего заливать ртуть с небольшими интервалами, так как это позволяет равномернее осуществлять процесс амальгамации. При частых подачах ртути малыми порциями уменьшается возможность ее пемзования. Для подачи ртути применяют специальные питатели, позволяющие регулировать скорость подачи. Для внутренней амальгамации используют бегунные мельницы (бегуны) и амальгамационные бочки.

Действие бегунной мельницы основано на раздавливании и истирании кусков руды при катании тяжелых жерновов (бегунов) по плите из специальной стали, являющейся днищем кольцевой чаши.

Руду, раздробленную предварительно до крупности 20…50 мм, загружают в чашу бегунной мельницы специальным питателем. Вместе с рудой подают воду для получения отношения ж:т=(8…12):1. Разгрузка пульпы производится через порог (один или два) на сетку за счет волнения пульпы, создаваемого бегунами.

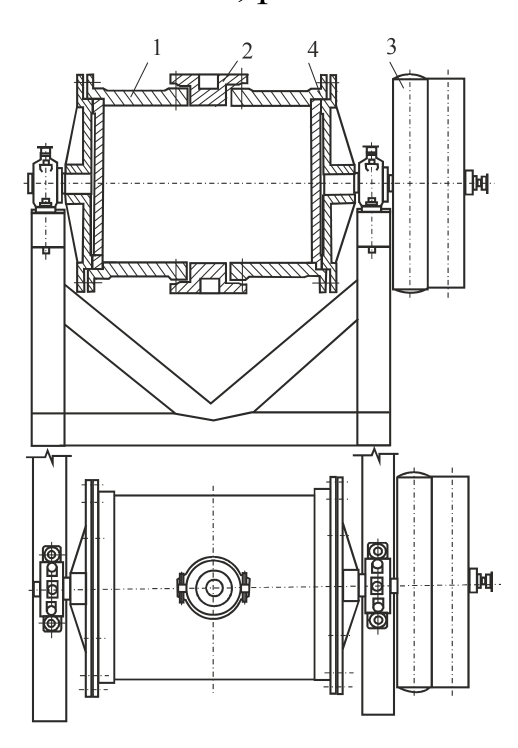
Ртуть заливают периодически через 0,5…2 часа небольшими порциями из расчета 5…6 г ртути на 1г извлекаемого золота. Съем

амальгамы (сполоск) проводят по мере ее накопления (один раз в 1…2 суток). Для выгрузки амальгамы бегуны останавливают и выбирают смесь амальгамы и песка (смывают водой на амальгамационный шлюз).

Производительность бегунной мельницы составляет 55…60 т/сут. Для увеличения производительности на бортах чаши подвешивают амальгамированные медные листы.

Для амальгамации в бегунных чашах характерно повышенное пемзование амальгам, которое выражается в образовании каплевидной амальгамы, не способной к полному слиянию.

Для внутренней амальгамации гравитационных концентратов и других богатых золотом материалов, поступающих в переработку в небольших количествах или требующих тонкого измельчения, применяют амальгамационные бочки, рис. 4.31.



1 – цилиндрический корпус; 2 – крышка люка; 3 – шкив; 4 – чугунные диски

Рисунок 4.31 – Конструкция амальгамационной бочки

Амальгамационная бочка – цилиндрический вращающийся аппарат небольших размеров (диаметром 600…800 мм, длиной 800…1200 мм), работающий по принципу шаровой мельницы. Через отверстие герметически закрываемого люка в бочку загружают обрабатываемый материал, стальные шары, ртуть и заливают воду. Про-

должительность амальгамации в бочках 2…10 час. Производительность бочки 100…450 кг за операцию. После окончания операции амальгамации бочку останавливают и через люк сливают содержимое в ловушку со шлюзом для отделения амальгамы.

4.7.3 Внешняя амальгамация

Для внешней амальгамации наибольшее распространение получили амальгамационные шлюзы, рис. 4.32. Амальгамационный шлюз представляет собой наклонную плоскость из досок, покрытых амальгамированными медными лист.

Длина шлюза 5…6 м, ширина 1…2,5 м, уклон 10…21°. Пульпа с минимальным отношением ж:т=4:1 подается на верхний конец шлюза и сливается по наклонной амальгамированной поверхности. Частицы золота, двигаясь в нижнем слое потока пульпы, соприкасаются с амальгамой, смачиваются ею и остаются на шлюзе.

Для улавливания крупных золотин и уносимой амальгамы на шлюзе через каждые 1,5…1,8 м устроены поперечные желобки. Кроме того, в конце шлюза установлена ловушка с поперечной перегородкой и гидравлическим затвором.

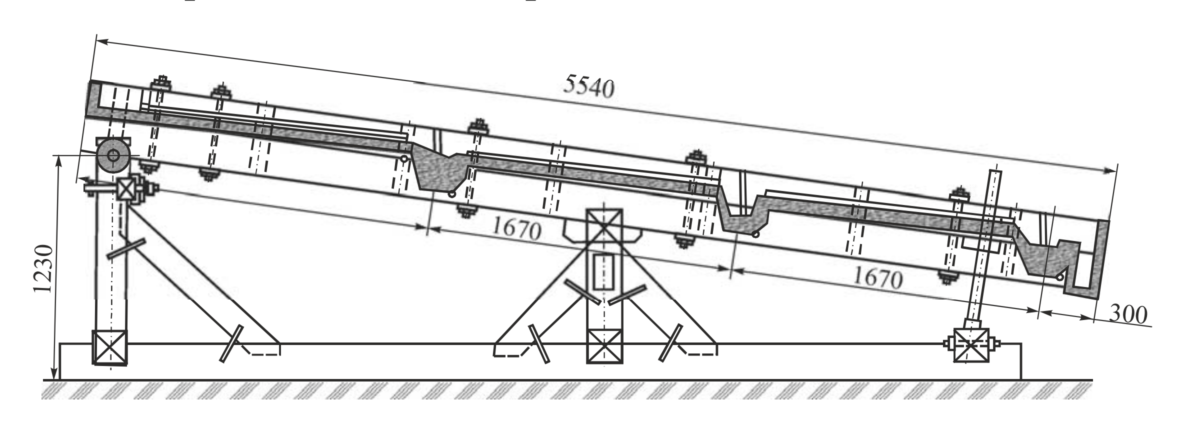


Рисунок 4.32 – Конструкция амальгамационного шлюза

Работа амальгамационного шлюза сводится к следующему. Рабочую поверхность шлюза, обшитую медными листами, тщательно зачищают и натирают смесью хлористого аммония, песка и ртути. При этом образуется медная амальгама, которая способна амальгамировать прикасающиеся к нему золотины. Один раз в сутки амальгамационный шлюз отключают, золотую амальгаму снимают резино-

выми или кожаными скребками, а поверхность медных листов вновь натирают ртутью.

Амальгамационные шлюзы используют после внутренней амальгамации для захвата золотин, ртути и амальгамы из хвостов или в качестве вспомогательных устройств для улавливания золота перед цианированием или флотацией.

Амальгаматоры - аппараты для извлечения золота более интенсивными методами амальгамации, чем обычные, - представляют собой железный или деревянный длинный ящик размером (0,9…3,6)×1,5 м, непрерывно приводимый в колебательное движение, внутри которого подвешен целый ряд амальгамированных пластин. Пульпа проходит зигзагообразный путь между этими пластинами, оставляя на амальгамированной поверхности часть весьма мелкого золота, которое с трудом опускается вниз, а поэтому не может быть уловлено в обычных шлюзах, применяемых при внешней амальгамации. Данные аппараты отличаются компактностью при большой амальгамированной поверхности и производительности (50…200 т/сутки).

Интенсивному действию амальгаматоров способствуют следующие факторы:

- большая поверхность соприкосновения с ртутью;
- большая длительность обработки;
- растирающее действие, в результате которого с поверхности золотых частиц удаляются пленка, и производится дополнительное измельчение.

Амальгаматоры подразделяются на две группы. К первой из них относятся амальгаматоры, работающие по принципу улавливания только при соприкосновении с ртутью. Ко второй относятся аппараты, в которых происходит растирание, т.е. дополнительное измельчение и обнажаются свежие поверхности частиц золота. Ко второй группе относятся также амальгамационные бочки, служащие для извлечения золота из рудных и шлиховых концентратов.

Полученные разными способами амальгамы отличаются по составу и консистенции. Очень густые амальгамы обычно смешивают с жидкими амальгамами или с ртутью.

Одним из способов повышения извлечения благородных металлов при амальгамации является применение «активной» амальгамации, заключающейся в том, что исходный материал обрабатывают в бочках или на шлюзах цинковой амальгамой в кислой среде. Выделяющийся при взаимодействии цинка и кислоты водород активирует поверхность благородных металлов, улучшает смачиваемость их ртутью и в конечном итоге повышает извлечение в амальгаму. Этот способ применяется в основном для извлечения платины.

Повысить показатели амальгамации можно также, применяя различные химические реагенты, удаляющие с поверхности золота пассивирующие пленки: серную кислоту, хлористый аммоний, марганцовокислый калий, бихромат калия.

При переработке золотосодержащей сульфидной руды или концентрата амальгамацией добавка в пульпу водорастворимых солей свинца уменьшит пемзование ртути, так как ионы свинца свяжут растворимые сульфиды, вызывающие пемзование.

4.7.4 Обработка амальгамы

Полученную амальгаму после съема с аппаратов очищают от механически захваченных частиц железа, попавших в процессе измельчения песка сульфидов и других инородных примесей.

Железо удаляют магнитом, а остальные примеси отделяют тщательной промывкой амальгамы водой в промывочных чанах или специальном шлюзе до получения зеркально блестящей поверхности.

Для отжимания очищенную амальгаму загружают в замшевые или холщовые мешки, которые помещают под пресс для выдавливания (фильтрации) излишней ртути. При этом отделяется жидкая ртуть, содержащая около 0,1 % золота, которая является оборотным продуктом, и получается полусухая пластичная амальгама, содержащая в сумме 20…50 % золота и серебра. Чем крупнее амальгамируемое золото, тем богаче полусухая амальгама.

Для удаления оставшейся ртути полусухую амальгаму подвергают отпариванию. Отгонку (отпаривание) ртути производят путем дистилляции в специальных цилиндрических или котелковых (грушевидных) чугунных ретортах, размеры и конструкции которых оп-

ределяются масштабом производства. Реторты сужены с одного (открытого) конца. Этот конец выходит из дистилляционной печи и соединяется с трубкой, на которую надет холодильник, охлаждаемый холодной водой по принципу противотока. Реторта в печи нагревается сжиганием жидкого, газообразного или твердого (на колосниках) топлива под ретортой или с помощью электричества.

Во избежание разбрызгивания и выброса амальгамы температуру в начале процесса отгонки следует поднимать постепенно, так как интерметаллические соединения ртути с золотом разлагаются при низкой температуре ($AuHg_2$ при 310 °С), а ртуть, выделяющаяся при этом, кипит при 356 °С. Поэтому первую стадию отгонки ртути проводят при температуре 350…400 °С в течение 2…5 часов. На второй стадии отгонки температуру в печи поднимают до 750…850 °С и процесс ведут в течение получаса.

Полноту отгонки ртути проверяют полированным металлическим пробником, дотрагиваясь им до поверхности металла. Отсутствие налета ртути на пробнике указывает на полноту ее отгонки.

Пары отогнанной ртути конденсируются в водоохлаждаемом холодильнике, а затем эта ртуть возвращается на амальгамацию.

После отгонки ртути оставшееся в охлажденной реторте черновое золото в виде порошка или губки вынимается и плавится в графитовых тиглях в смеси с флюсами - плавленой бурой, содой и в некоторых случаях - селитрой.

В мировой практике до недавнего времени процесс амальгамации для извлечения золота из руд применялся довольно широко. В настоящее время его используют редко, из-за высокой токсичности паров ртути.

Вызвано это следующими обстоятельствами:

• во-первых, качество золотосодержащих руд постоянно изменяется, вследствие чего повышается содержание золота, связанного с сульфидами, имеющего покровные образования, а также низкопробного золота, т.е. таких форм, которые не извлекаются амальгамацией;

• во-вторых, амальгамация - трудоемкий процесс, всегда сопровождающийся потерями золота в виде амальгамы, которая в последующих переделах технологического процесса не извлекается;

• в-третьих, вследствие высокой токсичности паров ртути (предельно допустимая их концентрация в воздухе составляет 0,01г/м^3) использование больших ее объемов создает опасность ртутного отравления людей и загрязнения окружающей среды.

Тем не менее, амальгамация сохранила свое значение для извлечения свободного золота из гравитационных концентратов, получаемых при переработке коренных и россыпных руд. В этом случае приходится обрабатывать небольшое количество богатого материала, и амальгамационный процесс сохраняет свое основное преимущество дешевую и быструю реализацию золота в виде металла. Этим методом, в частности, перерабатывают гравитационный концентрат в ЮАР, Австралии и других странах. В странах СНГ амальгамацию в настоящее время практически не применяют.

5 ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ МЕТАЛЛУРГИИ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

5.1 Огнеупорные и теплоизоляционные материалы

Огнеупорные и теплоизоляционные материалы широко используются в производстве драгоценных металлов для футерования плавильных печей, изготовления тиглей, печных и тигельных крышек, мешалок, приспособлений для отбора проб, защитных чехлов термопар, разливочных воронок и другого термостойкого оборудования.

Многообразие физико-химических свойств, технологий плавки драгоценных металлов, а также способов футеровки, изготовления и условий эксплуатации плавильных агрегатов и приспособлений требуют различных по конструкции, исходному состоянию и свойствам огнеупорных и теплоизоляционных материалов. Выбирая огнеупорные и теплоизоляционные материалы для футеровки или изготовления плавильного оборудования или приспособлений, необходимо учитывать свойства драгоценных металлов, требования технологии плавки, условия эксплуатации оборудования, футеруемых или изготовляемых из этих материалов. Одновременно с этим необходимо учитывать фактор дефицитности и стоимости материалов.

Огнеупорные и теплоизоляционные материалы могут применяться в качестве:

1. Рабочих (не защищенных) футеровок печей или приспособлений, подвергающихся непосредственному действию расплавленных металлов, шлаков, флюсов и раскислителей, а также раскаленных защитно-дегазационных сред и защитных покровов, например, в качестве футеровок ванн печей, тиглей, мешалок, раздаточных воронок, защитных чехлов термопар и т.п.;

2. Рабочих (не защищенных) футеровок печей, находящихся под действием высоких температур газов, но не подверженных или частично подверженных действию расплавленных металлов, шлаков, флюсов и раскислителей: это футеровки сводов печей, крышки печей, тиглей, мешалок, раздаточные воронки, защитные чехлы термопар, и т.п.;

3. Защищенных футеровок печей, находящихся только под действием раскаленных газов, но не подверженных действию расплавленных металлов, шлаков, флюсов и раскислителей: тепло- и электроизоляционные футеровки электропечей (дуговых, сопротивления и т.д.), тепло- и электроизоляционных

обмазок индукторов и набивок между индуктором и графитовыми или графито-шамотными тиглями электропечей без магнитопровода и т.п.

Каждая из этих групп огнеупорных и теплоизоляционных материалов должна удовлетворять определенным требованиям.

Огнеупорные и теплоизоляционные материалы первой и второй групп должны:

• обладать достаточно высокой и стабильной огнеупорностью, т.е. иметь более высокую температуру плавления и размягчения, чем температура плавления и перегрева металлов, для которых они предназначены;

• не вступать в химическое взаимодействие с твердой шихтой, расплавом и отдельными его составляющими, защитными покровами, флюсами и раскислителями, так как иначе будет возможно их разъедание;

• не растворяться в металле, сплаве, соприкасающемся с ними во время плавки или литья, а также насколько возможно мало растворяться в применяемых при плавке флюсах и образующихся шлаках, иначе они будут разрушаться, загрязнять расплав;

• обладать достаточно высокой жаростойкостью, т.е. как можно меньше поддаваться воздействию окружающей атмосферы, особенно окислению при повышенных температурах;

• не содержать составляющих, выгорающих быстрее, чем основа футеровочной массы, иначе будет образовываться пористость футеровки оборудования или приспособлений, изготовленных из этих материалов, что может привести к преждевременному разрушению и повышению потерь металла через адсорбцию в футеровке. Если, несмотря на принятые меры, выгорание все же будет происходить, то остающаяся после выгорания футеровочная термостойкая масса должна обладать коэффициентом термического расширения, близким к коэффициенту расширения футеровочной массы до выгорания ее составляющих, иначе слои с выгоревшими составляющими будут отслаиваться и футеровка печи, тигля или другого оборудования придут в негодность;

• не содержать влаги и других летучих веществ, так как при нагреве, переходя в парообразное состояние, они будут разрушать футеровку, а также насыщать расплав продуктами разложения, вызывая тем самым брак при производстве слитков и проката по загазованности и трещинам. Летучие составляющие могут быть в футеровке печи или в оборудовании при недостаточной их сушке и прокалке в процессе изготовления, а если они гигроскопичны, то влага при хранении и транспортировке будет насыщать огнеупоры. Последнее обстоятельство относится как к новой футеровке, так и к бывшим уже в работе, поэтому и те, и другие необходимо перед применением тщательно просушить и прокалить;

• быть однородными по фракционному составу, предельно плотными (минимально пористыми) и обладать, отталкивающими свойствами к расплавам драгоценных металлов и их сплавам, чтобы обеспечить минимальные потери драгоценных металлов (основная часть потерь драгоценных металлов);

• обладать достаточно высокой и стабильной во времени механической прочностью при обычных и повышенных температурах, обеспечивающей безаварийность и длительность их эксплуатации;

• иметь малый и стабильный коэффициент термического расширения, так как иначе при быстром изменении температуры (загрузка холодной шихты в разогретый тигель, быстрый нагрев холодной печи, холодного тигля и т.п.) футеровка печи, изготовленная из таких футеровочных материалов, будет растрескиваться (деформироваться);

• обладать большей теплопроводностью, когда металл нагревается путем передачи тепла через футеровочный материал (например, через материал тигля при плавке в электрических печах), иначе будет медленный нагрев металла, повышенный расход топлива или электроэнергии, а также низкая производительность.

Огнеупоры также должны иметь низкую теплопроводность. Когда металл нагревается путем непосредственной передачи тепла открытым пламенем через лучеиспускание, отражение или за счет индукционных токов, а также для сохранения тепла уже расплавленного металла (тигель-миксер, дозатор-отстойник и т.п.). Чем ниже теплопроводность огнеупорного материала, тем меньше потери тепла от расплава, снижается расход топлива или электроэнергии на их подогрев, а также снижается производительность труда и нестабильность температурных режимов плавки;

• обладать хорошей электропроводностью на обычных и повышенных частотах питания во всем диапазоне рабочих температур, когда огнеупоры используются в качестве футеровок (тиглей) индукционных тигельных электрических печей, так как, чем выше электропроводность рабочей футеровки индукционной печи, тем меньше рассеивание индукционных токов и выше коэффициент полезного использования электроэнергии. Следовательно, чем выше скорость плавки шихты и производительность плавильного агрегата, тем меньше потери металлов на угар и расход футеровочных материалов и выше технико-экономические показатели производства.

Огнеупорные и теплоизоляционные материалы третьей группы:

• предназначаемые для теплоизоляции материалы должны иметь малую теплопроводность, обладать хорошей огнеупорностью, а в необходимых случаях и достаточной механической прочностью;

• предназначаемые для обеспечения электро- и теплоизоляции должны обладать, кроме указанных требований, также малой электропроводностью при обычных и повышенных температурах.

К основным свойствам огнеупорных и теплоизоляционных материалов относятся: огнеупорность, химическая стойкость, плотность, пористость, газопроницаемость, прочность при обычных температурах и нагреве, постоянство объема, термическая стойкость, теплопроводность, теплоемкость и электрическое сопротивление.

Факторами, определяющими свойства огнеупоров, являются их химико-минералогический состав, технология производства, температурно-временные и другие режимы подготовки к работе и эксплуатации.

Практически все свойства огнеупоров взаимосвязаны между собой. Изменение свойств в заданном (желаемом) направлении характеристик огнеупоров достигается изменением их химико-минералогического состава и технологией производства. Следует особо обращать внимание на такие параметры, как фракционный состав и соотношения смешиваемых компонентов, температурные и временные режимы сушки и прокалки огнеупоров (обжига).

В зависимости от термохимической стойкости огнеупорные материалы обычно делят на три группы, первая из которых огнеупоры кислые, вторая - основные и третья - нейтральные и др.

К первой группе относят огнеупоры, содержащие свободный (SiO_2) и легко взаимодействующие с металлическими основаниями при нагреве с образованием силикатов.

Ко второй группе относят огнеупоры, не содержащие свободного кремнезема и не способные при нагреве к взаимодействию с основными огнеупорами, но зато химически активные к кислым расплавам.

Нейтральными огнеупорами считают слабые основания, не способные химически взаимодействовать при нагреве с другими основными огнеупорами и также неактивные к кислым огнеупорам.

Данная классификация позволяет составить общее представления о характере взаимодействия входящих в нее групп огнеупоров и определить направления их общего назначения. Выбор огнеупоров

по данной классификации на практике затруднен из-за отсутствия критериев количественной оценки степени термохимической стойкости огнеупоров. Не рассматривается распределение огнеупоров, которые не относятся ни к кислотным, ни к основным оксидам. В то же время эти огнеупоры не взаимодействуют или, наоборот, активно взаимодействуют с кислыми и основными огнеупорами или только с некоторыми из них.

К числу таких огнеупоров относятся бориды, карбиды, нитриды и силициды металлов [51, 52].

5.2 Защитные среды, покровы, флюсы и раскислители

Защитные среды и покровы при плавке благородных металлов применяют для предохранения шихты и расплава от окисления, от насыщения кислородом и другими газами плавильного пространства, а также обеспечения непосредственной дегазации расплавов и их раскисления. Одновременно с этим защитный покров, обладая высокими теплоизолирующими свойствами, служит для теплоизоляции шихты и расплава и обеспечивает тем самым интенсификацию процесса и сокращение расхода тепла на плавку.

Назначение флюса - пирометаллургическое рафинирование расплава от нерастворяющихся в нем оксидных и других включений с переводом этих включений в легкоплавкие шлаки. Одновременно защитно-рафинировочные флюсы обеспечивают теплоизоляцию поверхности расплава, защиту расплава от окисления, насыщения его кислородом и другими газами из плавильного пространства, а в ряде случаев также и дегазацию.

Назначение раскислителей это восстановление окисленных компонентов расплава до металлов для повышения качества отливаемых слитков, а также обеспечения минимальных потерь металлов на угар и минимизации отходов. В основе процесса раскисления лежат реакции химического вытеснения кислорода из оксидов основных и легирующих компонентов расплавов другими, более активными веществами.

Общая конечная цель применения всех защитных сред, покровов, флюсов и раскислителей при плавке металлов - обеспечение

наименьших потерь металлов и получение хорошего качества расплава, свободного от растворенных газов, оксидных и шлаковых включений, плен и дефектов металлургического характера. Однако следует иметь в виду, что указанной цели при применении защитных сред или покровов, защитных и окислительно-рафинировочных флюсов и раскислителей можно достигнуть только при правильном выборе их и строгом соблюдении правил подготовки к работе и использования. Иначе возможен обратный эффект - порча расплава, снижение качества обрабатываемых слитков, брак полуфабрикатов и изделий по пористости, пленам, трещинам и другим металлургическим дефектам, а также повышенные потери металла на угар и с отходами, как в процессе плавки, так и на последующих операциях производства полуфабрикатов и изделий.

При выборе защитных сред, покровов, флюсов и раскислителей необходимо учитывать характер их взаимодействия с расплавами и отдельными компонентами расплава, футеровкой печи (тигля), плавильными приспособлениями и т.п. Кроме того, надо учитывать сравнительную эффективность применения различных сред, покровов, флюсов и раскислителей, их стоимость и доступность, а также возможность применения по условиям охраны труда и техники безопасности, так как в этой части далеко не все из них могут быть рекомендованы к применению. Например, древесный уголь один из лучших защитно-дегазационных покровов при плавке серебра и его сплавов непригоден для платины, металлов платиновой группы, а также сплавов серебра и золота с высоким содержанием платины, металлов платиновой группы и никеля. Эти металлы и сплавы при нагреве и плавке в присутствии углерода подвержены сильному науглероживанию. Совершенно недопустимо применение угля для всех металлов и сплавов в случае проведения плавок с применением поташа или калиевой селитры, так как при нагреве в присутствии углерода эти флюсы образуют взрывоопасные соединения. Применение с древесным углем других флюсов - соды вместо поташа или натриевой селитры вместо калиевой – допустимо, а в ряде случаев и весьма желательно.

Флюс - сода кальцинированная - широко применяется при плавке сплавов серебра и золота. Однако небезразлично, в каком состоянии, при каких температурах и для каких сплавов ее применять, так как в зависимости от этих факторов можно получить прямо противоположные результаты. Так, для сплавов, содержащих компоненты, загрязнения и примеси, более активные к кислороду, чем натрий, сода будет служить окислителем этих компонентов, загрязнений и примесей, выполняя одновременно роль дегазатора. В сплавах, где отсутствуют более активные компоненты, загрязнения и примеси, сода будет выполнять роль нейтрального и даже восстановительного защитно-дегазационного флюса. Кальцинированную соду необходимо применять после прокаливания при температуре до 1300 °С. В присутствии же влаги, особенно при нагреве выше 1300 °С, сода для этих сплавов будет сильным окислителем, который может перевести в шлак не только загрязнения, примеси и компоненты, но и драгоценные металлы.

В ряде случаев при выборе защитных сред или защитных покровов, флюсов и раскислителей необходимо учитывать возможность загрязнения ими расплавов при плавке, если это загрязнение недопустимо по условиям назначения сплава. Например, известно, что фосфористая медь - один из лучших раскислителей при производстве серебряномедных и ряда других сплавов. Однако при производстве сплавов для электротехнических целей применять фосфористую медь нежелательно, так как она может загрязнить сплавы фосфором и резко снизить их электропроводность. В этих случаях следует применять другие раскислители.

Для правильного выбора сред, покровов, флюсов и раскислителей важен учет степени летучести металлов при плавке в присутствии этих материалов, а также различных по характеру и количеству примесей, загрязнений и компонентов. Драгоценные металлы, несмотря на высокую стойкость против окисления и сравнительно высокие температуры плавления и кипения, в ряде сред, в зависимости от присутствия других элементов, улетучиваются при температурах ниже температуры их кипения, а иногда даже ниже температуры плавления [9]. В частности, серебро (температура плавления 960,8 и

кипения 2193 °С) начинает улетучиваться в вакууме уже при 850 °С. Потери серебра при 1055 °С в оксиде углерода и углекислом газе в 2 раза меньше, чем в азоте, и в 3 раза меньше, чем в воздухе и кислороде. С повышением температуры потери серебра во всех этих средах растут, но далеко не в одинаковой степени. При повышении температуры до 1160 °С быстрее всего растут потери серебра в углекислом газе (в сравнении с потерями при 1055 °С они увеличиваются в 9 раз), медленнее в оксиде углерода (в 4,3 раза), еще медленнее в кислороде и воздухе (соответственно в 3,6 и 3,2 раза) и еще меньше в азоте (в 2,6 раза). При дальнейшем повышении температуры на 100 °С значительно растут потери серебра в азоте, кислороде в воздухе (в сравнении с потерями при 1160 °С они увеличиваются соответственно в 3,3; 3,2 и 3 раза). Потери серебра в оксиде углерода при 1160…1200 °С много ниже, чем в кислороде (в 3…3,3 раза), воздухе (в 2,7…2,8 раза), углекислом газе (в 2,1…2,3 раза) и азоте (в 1,2 раза). При добавке меди к серебру, как правило, увеличиваются его потери в указанных средах, причем тем сильнее, чем выше температура нагрева расплава. Исключение составляет добавка меди (до 50 %) к серебру в среде углекислого газа при температурах до 1055°С, когда потери серебра не возрастают. Добавка золота (25 %) к серебру до 1055 °С заметно снижает его потери в углекислом газе и несколько в кислороде, но заметно увеличивает их в азоте. При дальнейшем повышении температуры во всех указанных средах потери сплава серебра с 25 % золота резко возрастают, превышая потери в этих средах для чистого серебра.

Положение аналогичное с некоторыми изменениями по потерям расплавов серебра с платиной, оловом и сурьмой. Увеличивается летучесть серебра при плавке и литье в воздушной атмосфере в присутствии большого количества оксидов других металлов, что объясняется образованием устойчивого при высоких температурах оксида серебра.

Золото (температура плавления 1063 °С и кипения 2966 °С) начинает улетучиваться в вакууме при 970 °С. В атмосфере кислорода, азота и углекислого газа потерь расплавленного золота нет. В атмосфере водорода, оксида углерода и воздуха потери золота имеются,

причем в водороде они наблюдаются с 1200 °С и составляют при 1250 °С за 25 мин 0,055 %, в то время как в воздушной среде за то же время уже при 1125 °С составляют 0,0417 %, а при 1250 °С 0,108 %, или в 1,97 раза больше, чем в водороде; потери золота в атмосфере оксида углерода вдвое больше, чем в воздухе. Особенно велики потери золота в атмосфере хлора: уже при 150 °С составляют 0,007 % и очень резко возрастают при повышении температуры, достигая 2,32 % при 300 °С, 0,58 % при 590 °С и 1,93 % при 1100 °С. Летучесть золота в воздушной среде возрастает в присутствии платины, свинца, никеля, висмута, кадмия, меди, мышьяка, ртути, сурьмы, цинка и теллура (ниже 1100 °С теллур не вызывает роста летучести золота). При 1100 °С летучесть золота увеличивается при добавке 5 %: платины - в 1,9 раза, свинца или никеля - в 2,5 раза, висмута - в 4,2 раза, кадмия или меди - в 4,6 раза, мышьяка - в 6,7 раза, ртути - в 7,5 раза, сурьмы - в 8,3 раза, цинка - в 13,3 раза, теллура - в 25…33,3 раза. Кислород, азот, углекислый газ и хлор от первого к последнему повышают летучесть золота в сплавах с цинком и кадмием. В кислороде добавка серебра к золоту увеличивает летучесть золота за счет взаимодействия серебра с кислородом, причем в большей степени, чем больше добавка серебра. При плавке золотосурьмянистых сплавов в углекислом газе летучесть золота выше, чем в азоте и кислороде.

Платина и металлы платиновой группы имеют температуры плавления выше 1550 °С и кипения 3900 °С, однако летучесть их в вакууме наблюдается уже при 1000 °С, причем на первом месте по летучести из них стоит Os, затем Ru, Ir, Pd, Pt и, наконец, Rh. Платина и металлы платиновой группы менее летучи в восстановительной и более в окислительной атмосфере и в атмосфере хлора. В этих средах летучесть меньше у платины, родия и иридия и больше у осмия, рутения и палладия. В атмосфере воздуха потери металлов платиновой группы и платины очень малы - до 1300 °С, причем до 900 °С платина и родий практически их не дают, а потери палладия за 30 и иридия за 22 часа нагрева составляют 0,18 и 0,09 %, соответственно. Выше 1300 °С родий летит быстрее платины. Примеси других металлов повышают летучесть платины и металлов платиновой группы. В воздушной атмосфере добавление родия в платину уменьшает потери, а

палладия увеличивает их. В интервале температур 1000…1200 °С потери платины в водороде, азоте и вакууме незначительны. Добавление иридия к платине в этих средах сильно увеличивает ее потери: 1 % иридия при 1000 °С увеличивает потери платины почти в 4 раза, а 2,2 % иридия - в 7 раз, 1 % иридия при 1200 °С увеличивает потери платины в 1,5 раза, а 2,2 % иридия - в 3,1 раза. Добавление родия в этих средах, наоборот, уменьшает потери платины: при 1000 °С в 1,14 раза и при 1200°С в 1,5 раза. В кислороде при 1670…2170 °С потери платины больше, чем в вакууме и т.д.

При выборе необходимых сред, покровов, флюсов и раскислителей для плавки и литья драгоценных металлов и сплавов наряду с летучестью металлов необходимо учитывать также склонность в расплавленном состоянии драгоценных металлов и входящих в их сплавы других компонентов к интенсивному поглощению ряда газов и характер взаимодействия с ними [8]. Например, расплавленное золото способно поглощать до 0,25, а в атмосфере углекислоты - до 7,8 частей воздуха на 1000 частей металла. Один объем расплава золота может поглотить 37…46 объемов атомарного водорода и 33…46 объемов кислорода. Серебро в воздушной атмосфере при плавке поглощает до 22 объемов кислорода, который интенсивно выделяется при кристаллизации расплава, вызывая разбрызгивание последнего, а также наросты и вздутия на поверхности отлитых слитков. При кристаллизации серебра в восстановительной атмосфере возможность образования газовой пористости в отлитых слитках возрастает вследствие взаимодействия выделяющегося из расплава кислорода с водородом или другим восстановительным газом.

Пары воды и углекислый газ на расплавленное серебро влияют весьма мало, поскольку упругость разложения оксида серебра значительно выше упругости диссоциации этих газов. Атомарный водород растворяется как в твердом, так и в расплавленном серебре. С повышением температуры растворимость вначале растет, а затем падает вследствие повышения упругости паров серебра. Водород, углеводороды и оксид углерода являются восстановителями оксида серебра - дегазаторы кислорода. Сплавы серебра с медью занимают по отношению к растворимости кислорода и водорода и взаимодействию с

ними промежуточное положение между серебром и медью. Кислород в этих сплавах находится в виде диоксида меди, которая сама может содержать в растворе небольшое количество диоксида серебра. Атомарный водород в этих сплавах растворяется, но не пропорционально составу. Растворимость водорода в расплавах серебра с медью выше, чем в твердых сплавах, вследствие чего при затвердевании расплавов из них выделяется излишек водорода в виде пузырей. Аналогично действуют на эти сплавы, хотя и в несколько меньшей степени, углеводороды. Азот и оксид углерода на серебряномедные сплавы вредно не действуют.

Платина и палладий склонны к поглощению большого объема кислорода, который при литье и кристаллизации расплавов выделяется, вызывая их разбрызгивание и образование пузырей в слитках. Растворимость атомарного водорода в платине значительно меньше - заметная растворимость (4 $см^3$ в 100 г металла) наблюдается свыше 900 °C. Наоборот, палладий очень интенсивно поглощает водород; в порошкообразном состоянии он способен поглотить до 1000 объемов водорода.

Защитные среды. Вакуум - наиболее эффективная, но и весьма дорогая защитно-дегазационная среда. Для осуществления требуется специальное плавильное оборудование, что ограничивает его применение. Недостаток, ограничивающий применение вакуума, - повышенная по сравнению с другими защитно-дегазационными средами летучесть в нем металлов и сплавов при плавке. Это, прежде всего, относится к сплавам, содержащим кадмий, цинк и фосфор.

Вакуум рекомендуется применять для защиты от окисления и дегазации при плавке палладия, родия, осмия, рутения и высокопробных сплавов палладия с серебром, медью и никелем (ПдСр-20, ПдСрН-13-2, ПдСрМ-13-2). Можно применять в тех же целях при плавке платины и иридия, а также высокопробных сплавов платины и металлов платиновой группы. Вакуум над расплавом следует поддерживать в течение всего времени плавки или 1,5…2 мин непосредственно перед литьем, если преследуется цель только дегазации расплава, а от окисления его лучше защищать иными средами. Степень разрежения 50…100 мм рт. ст.

Аргон и гелий - инертные газы, химически не реагирующие ни друг с другом, ни с каким-либо иным веществом и исключительно диффузионно пассивные по отношению к металлам и сплавам. Химическая инертность и диффузионная пассивность инертных газов объясняются законченным устойчивым строением электронных оболочек их атомов, которые характеризуются максимальным числом во внешнем слое свободных электронов азимутного квантового числа: l=0 в слое К и l=1 во всех других слоях, что обусловливает большие размеры атомов этих газов по сравнению не только с размерами атомов, но и молекул всех других (не инертных) газов, а также атомов большинства металлов и металлоидов (Ag, Au, Pt, Pd, Ir, Rh, Os, Ru, Cu, Ni, Cd, Zn, Co и др.), размеры атомов которых равны или немного больше размеров атомов инертных газов [9]. Столь ценные качества инертных газов позволяют гарантированно защищать и одновременно дегазировать любой металл и сплав при плавке. Однако применение инертных газов в этих целях ограничивается сравнительно высокой их стоимостью, а также необходимостью создания специальных приспособлений для их подготовки к работе, поскольку при поставке они содержат до 0,3 % кислорода и влагу и потому не могут непосредственно использоваться по назначению.

Аргон и гелий рекомендуется применять для защиты от окисления, предотвращения насыщения другими газами и одновременной дегазации за счет пониженного парциального давления при плавке платины, металлов платиновой группы и их сплавов, особенно палладия, осмия, рутения, а также золота. Могут применятся в тех же целях при плавке золотомедных, золотоникелевых и других сплавов золота, не содержащих серебра и особенно цинка, вследствие образования устойчивого при высоких температурах летучего оксида серебра и повышенной летучести золота в этих средах в присутствии цинка. Перед применением аргон и гелий должны быть очищены от кислорода и других газов пропусканием их через щелочной раствор перманганата или хромовой смеси. Для очистки от кислорода аргон и гелий пропускают через раскаленные железные опилки, а обезвоживание проводят путем пропусканием через крепкую (но не концентрированную) серную кислоту или сухой хлористый кальций. Еще

тщательнее осушаются газы пропусканием через фосфорный ангидрид. Очистка газов от кислорода и влаги перед использованием в работе обязательна, так как иначе будет не защита и дегазация, а насыщение расплавов кислородом и парами воды.

Применение защитных газовых сред эффективно, если шихты и расплавы будут непрерывно находиться под их положительным давлением, для чего защитный газ следует подавать в печь (тигель) в процессе всей плавки под давлением более 1 ат, а в период литья - также на струю расплава и в изложницу.

Азот молекулярный технический (N_2) - газ практически нейтральный по отношению к многим металлам и сплавам, в том числе драгоценным, при обычных и повышенных температурах, вследствие чего хорошо защищает и одновременно дегазирует их при плавке. Азот обладает большой пассивностью диффузии во многие металлы и сплавы. Диффузия азота для драгоценных металлов и сплавов практически отсутствует (для серебра и золота включительно до 1300 °С). Поставляемый азот содержит влагу и до 0,3 % кислорода, ввиду чего перед его применением необходимо обязательно провести процесс обезвоживания и очистить от кислорода.

Назначение, состояние, режимы применения и метод подготовки азота к работе те же, что и иных инертных газов.

Водород молекулярный технический (H_2) - обладает сильно эндотермической реакцией диссоциации: H_2+104 ккал = 2Н, которая заметно начинает протекать примерно с 1730 °С, причем с ускорением, чем выше температура; при понижении температуры отдельные атомы водорода вновь соединяются в молекулы. Термическая диссоциация водорода (при обычном давлении) характеризуется следующими данными [12]:

Температура, К	2000	2500	3000	3500	4000	5000
Диссоциация, %	0,088	1,31	8,34	29,6	63,9	95,8

Атомы водорода соединяются в молекулы значительно быстрее на поверхности различных металлов, чем в самом газе, так как в первом случае более интенсивно поглощается избыток освобождающейся эндотермической энергии. Реакция взаимодействия водо-

рода с кислородом протекает: при 400 °C в течение 80 дней, при 500 °C за 2 часа, а при 600 °C моментально со взрывом. В среднем при повышении температуры на каждые 10 °C скорость реакции увеличивается в 3 раза. При отсутствии в шихте более активных по отношению к кислороду компонентов (Ca, Th, Mg, Li, Sr, Be, Ba, Al, Zr, Ti, Si, Na, V, Ta, Cr, Mn, Nb, K, Ga, Rb, Zn, Cs, In, P, Mo, Sn, Fe, W, Ge, Ni) водород активно взаимодействует при плавке драгоценных металлов и их сплавов с кислородом пространства печи и оксидами всех драгоценных, а также других металлов (Co, Se, Sb, Pb, As, Bi, Te, Tl, Cu) по реакции

$$H_2 + ½O_2 \leftrightarrow H_2O + 57{,}8 \text{ ккал}, \quad (5.1)$$

$$H_2 + MeO \leftrightarrow Me + H_2O + Q \text{ ккал}. \quad (5.2)$$

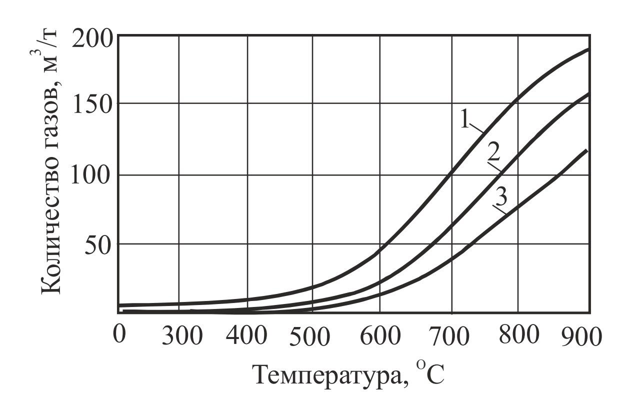
В интервале температур 600…2000 К реакции идут вправо до образования паров воды и восстановления оксидов металлов до металлов, от 2000 до 4000 К реакции обратимы и свыше 4000 К идут только влево [12]. Расплавы насыщаются водородом при плавке под молекулярным водородом крайне медленно вследствие большой энергии диссоциации его молекул и сравнительно небольшого времени собственно плавки. С понижением температуры растворимость водорода падает для серебра, меди, платины, золота, никеля, кобальта и резко возрастает для палладия, с чем необходимо считаться для предотвращения образования пузырей, трещин и других дефектов. В состоянии поставки технический водород содержит влагу, ввиду чего не может быть непосредственно использован по назначению.

Молекулярный водород рекомендуется применять для защиты от окисления и поверхностного раскисления при плавке платины, палладия, иридия и их сплавов, не содержащих компонентов, более активных к кислороду, чем водород. Особенно желательно применение водорода при плавке сплавов палладия с серебром, иридием, медью, кобальтом и золотом (ПдИ-10, ПдИ-18, ПдСр-40, ПдМ-40, ПдСрМ-36-4, ПдСрК-35-5, СрПд-40, СрПд-20, СрПдМ-30-10), а также при литье серебра (после двойного аффинажа) и катодного (после аффинажа) золота.

Состояние, режимы применения и методы подготовки водорода к работе те же, что и инертных газов. При этом по окончании литья палладия и его сплавов, особенно высокопробных, подача водорода на слиток должна быть сразу же прекращена ввиду интенсификации поглощения водорода палладием при его охлаждении после кристаллизации.

Защитные покровы и флюсы. Уголь березовый обычный (кусковой печной или лучше кучной) или активированный марки БАУ-2 или (лучше) их смесь в соотношении 1:1 по массе в прокаленном состоянии - хороший теплоизолятор, имеющий коэффициент теплопроводности 0,064 ккал/(м·час·град). Наиболее дешевый и эффективный защитный и дегазационный покров при плавке многих металлов и сплавов, не реагирующих (обязательное условие) или слабо реагирующих с углеродом и его оксидами (CO и CO_2).

Древесный уголь содержит в среднем: 88 % C, 7,9 % O, 3,5 % H, 0,4 % N, 0,2 % S, а также до 6 % общей влаги. Зольность угля до 3 %, плотность 1800…2100 кг/м^3, сопротивление раздавливанию поперек волокон 10…20 и вдоль 20…40 кгс/см^2 температура вспышки 250…300°C, пористость 70…85 %, содержание и выход летучих при прокаливании 15 %, в том числе влаги 3 %, которая в таком количестве находится даже в сухом угле. На рис. 5.1 дана зависимость количества выделяющихся из древесного угля адсорбированных газов по их составу от температуры последовательного нагрева и прокаливания угля, из которой видно направление кривых десорбции, восходящих даже при 900°C [13].



1 – общее количество газов; 2 – количество H_2+CH_4; 3 – количество CH_4

Рисунок 5.1 – Зависимость количества выделяющихся адсорбированных газов от температуры нагрева и прокаливания угля

Плавка с плохо прокаленным сырым углем вызывает обильное выделение из него молекулярного водорода, метана, паров воды и кислорода, с последующим взаимодействием паров воды и метана между собой, с раскаленным углем и активными компонентами сплава. В результате взаимодействий образуется атомарный водород, интенсивно диффундирующий в твердую шихту или расплав, если в них присутствуют элементы с большим сродством к кислороду, чем у водорода.

В присутствии древесного угля или метана (около 1000 °С) пары воды активно взаимодействуют с этими элементами, являясь для них окислителем и восстанавливаясь до атомарного водорода.

Аналогично этому протекает реакция между метаном и углекислым газом, которая при высоких температурах нацело смещается вправо. Кроме того, метан сам диссоциирует на углерод и водород уже с 600 °С и выше независимо от присутствия паров воды и углекислого газа, причем кривая диссоциации интенсивно поднимается с повышением температуры и полностью заканчивается при 1000…1100 °С. Вот почему работа с недожженным сырым плохо прокаленным древесным углем при плавке драгоценных металлов и их сплавов недопустима, особенно при температурах, близких к 1000 °С и выше. Нельзя применять при плавке сырые шихты и флюсы, пользоваться для перемешивания расплава деревянными палочками, сырыми графитовыми мешалками и т.п., а также заливать расплав через сырые плохо прокаленные воронки, использовать не прокаленные изложницы, применять влажную смазку и пр. Все это приводит к насыщению металлов водородом и окислению их кислородом влаги и является одной из главных причин последующего брака слитков, полуфабрикатов и изделий по пузырям, пленам, трещинам и др. [9].

В прокаленном состоянии древесный уголь сильно гигроскопичен и обладает наиболее развитой способностью к адсорбции. Адсорбционная способность активированного угля больше, чем обычного кускового. Кусковой уголь поставляется в кусках размером 50…100 мм, а активированный в зернах размером ≈ 5×(10…15) мм.

При отсутствии в шихте более активных по отношению к кислороду компонентов сухой древесный уголь энергично реагирует с

кислородом в рабочем пространстве печи, почти со всеми оксидами драгоценных металлов (кроме OsO), а также с оксидами меди, свинца (кроме PbO), теллура, таллия, мышьяка, висмута, сурьмы (кроме Sb_2O_3) при 400…700 °С и выше.

При недостатке кислорода протекают дополнительные реакции - углекислый газ взаимодействует с раскаленным углем и переходит в оксид углерода, а последний, начиная с 700 °С и выше, может реагировать сам с кислородом и оксидами металлов по реакциям

$$2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2 \uparrow + 135 \text{ ккал}, \quad (5.3)$$

$$CO + MeO \rightarrow CO_2 \uparrow + Me + Q \text{ ккал}, \quad (5.4)$$

$$CO + Me_2O \rightarrow CO_2 \uparrow + 2Me + Q \text{ ккал} \text{ и т.д.} \quad (5.5)$$

При этом реакция горения CO при нагреве в интервале 700…1000 °С идет с заметной скоростью только в присутствии следов водяного пара или других газов, содержащих водород. В интервале 400…4000 °С существует равновесие реакций $CO_2+C \leftrightarrow 2CO$ и $2CO+O_2 \leftrightarrow 2CO_2$ [9], из которых следует, что ниже 400 °С равновесие по первой реакции практически полностью смещено влево, а выше 1000 °С - вправо.

Березовый уголь (обычный, активированный или их смесь) применяют для защиты от окисления, теплоизоляции поверхности расплава, дегазации и раскисления при плавке серебра, серебряно-медных, золотосеребряных, золотосеребряномедных сплавов. Также применяют (кроме раскисления) при плавке серебряномеднофосфористых, серебряносвинцовых, серебряно-оловянных, серебряносвинцовооловянных и других аналогичных припоев и сплавов, не содержащих или содержащих лишь в небольшом количестве - до 10…15 % платину, металлы платиновой группы, никель и другие компоненты, взаимомодействующие с углеродом с образованием карбидов с последующим выделением при кристаллизации. Может быть применен также для плавки и литья золотых и серебряных припоев, содержащих цинк и кадмий, но в этом случае лучше пользоваться свежеприготовленным углем, особенно обработанным в вакууме.

Перед применением уголь должен быть хорошо прокален без доступа воздуха или лучше в вакууме (для гарантированной дегазации) до вишнево-красного цвета. После прокаливания уголь необходимо просеять от мелочи и хранить до использования подогретым выше температуры окружающей среды на 20…50 °С. Оптимальный размер кусков 10…30 мм. Особенно тщательно уголь должен быть прокален при плавке сплавов, содержащих более активные по отношению к кислороду компоненты, чем углерод, так как в их присутствии насыщение расплава газами из угля протекает наиболее интенсивно.

При плавке шихта и поверхность расплава в тигле должны быть полностью закрыты слоем угля толщиной 30…50 мм или в общем случае слоем не менее 0,25 рабочей высоты тигля.

Перед загрузкой шихты на дно тигля рекомендуется класть 1…2 совка угля на 100…150 кг шихты для создания восстановительной атмосферы в тигле в начале плавки. Когда шихта еще находится в твердом состоянии, необходимо обсыпать рабочую поверхность раскаленного тигля хорошо прокаленной толченой бурой, это повышает стойкость тигля.

Желательно все сплавы и припои, кроме содержащих фосфор, рафинировать небольшими (до 0,3 % от массы шихты) добавками хорошо прокаленной, предварительно проплавленной толченой буры. Добавлять рафинатор следует в два приема - в середине и в конце плавки (после раскисления расплавов, когда раскислитель полностью прореагирует), но не позже чем за 2…3 мин. до разливки, после чего расплав необходимо тщательно перемешать и дать ему немного отстояться.

Натрий борнокислый - бесцветные стекловидные кусочки, получаемые при нагреве до 450 °С так называемой «ювелирной буры» $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$, при этом она полностью теряет влагу. Плотность 2370 кг/м^3, температура плавления 741 °С, сильно гигроскопичен, во влажном воздухе поглощает воду и мутнеет. Химически не реагирует с большинством металлов и сплавов, в том числе со всеми драгоценными металлами, сплавами и припоями, ни при обычных условиях, ни при нагреве и плавке; не разлагается при этом и хорошо ошлако-

вывает оксиды многих металлов, в связи с чем является одним из наилучших защитно-рафинировочных флюсов при плавке этих металлов и сплавов.

Сущность рафинирования металлических расплавов бурой и механизм шлакования ею оксидных и других включений из расплавов носит двоякий характер. Шлакование происходит механически. Бура, имея малую плотность, небольшую сравнительно температуру плавления (близкую или почти равную температуре плавления многих сплавов и особенно припоев драгоценных металлов, но много меньше температуры плавления большинства, находящихся в расплаве оксидных и шлаковых включений), а также обладая хорошей смачиваемостью с этими оксидами и включениями, проходит через расплав и легко всплывает вследствие большой разности в плотностях и встречая на своём пути тугоплавкие нерастворимые в расплаве оксиды и другие твердые включения, смачивает, обволакивает их и, увлекает за собой, выносит на поверхность расплава, очищая его подобно механическому фильтру. Поэтому, если буру не замешивать, а только загружать на поверхность расплава в процессе плавки или в конце ее, тогда процесс шлакования оксидов и включений происходить не будет.

Бура химически взаимодействует с оксидными включениями как в толще расплава, так и на его поверхности и этот процесс наиболее важен. Металлические оксиды шлакуются по реакциям типа

$$Na_2B_4O_7 + MeO \rightarrow 2NaBO_2 + Me(BO_2)_2 + \text{ Q ккал}, \quad (5.6)$$

$$Na_2B_4O_7 + Me_2O \rightarrow 2NaBO_2 + 2MeBO_2 + \text{ Q ккал и т.д.} \quad (5.7)$$

с образованием легкоплавкого стекловидного (обычно цветного) шлака, легко всплывающего на поверхность расплава, что дает возможность свободно удалять его. Оксиды металлов шлакуются тем интенсивнее, чем больше сродство к кислороду у образующего их металла. Наименьшее сродство драгоценных металлов к кислороду по сравнению с другими металлами дает возможность буре при плавке шлаковать в первую очередь оксиды наиболее вредных для драгоценных металлов примесей: кальция, магния, бериллия, алюминия, кремния,

тантала, хрома, марганца, железа. Это происходит тогда, если в сплаве отсутствуют в качестве компонентов цинк, фосфор, олово, селен, сурьма, свинец, мышьяк, висмут и теллур. При отсутствии в сплавах в качестве компонентов цинка, фосфора, олова, кадмия, никеля, кобальта и примесей других недрагоценных металлов лишь затем шлакуются оксиды драгоценных металлов. В результате такой последовательности шлакования драгоценные металлы в присутствии других, более активных к кислороду компонентов, являются лишь передатчиками кислорода. Плавка сплавов и особенно припоев драгоценных металлов с бурой или с ее добавлением как рафинирующего флюса к другим защитно-дегазационным средам и покровам обеспечивает хорошее рафинирование расплавов от оксидов примесей и загрязнений. При этом обеспечиваются минимальный переход драгоценных металлов в шлак с оксидами.

На этом свойстве буры основано ее применение, прежде всего при плавке сильно загрязненных и окисленных некомпактных отходов драгоценных металлов и сплавов в виде опилок, шлифов, сора и т.п., образующихся в различных металлургических и обрабатывающих переделах производств.

Если в качестве рафинирующей добавки к другим защитно-дегазационным средам и покровам, в частности к древесному углю, используют буру (до 0,3 % от массы шихты), то ее следует вводить в два приема: первый раз в середине плавки и второй в конце (по окончании раскисления) за 1,5…2 мин. до разливки металла. После ввода в обоих случаях расплав необходимо тщательно промешать и дать ему немного выстояться.

Березовый кусковой или (лучше) березовый активированный уголь или их смесь в сочетании с натрием борнокислым в соотношении по массе в прокаленном состоянии (1…2):1. Эта композиция может быть применена для плавки серебра и золотосеребряных сплавов, однако в этом случае возможны большие потери серебра, чем при плавке под слоем только древесного угля, за счет ошлакования оксидов серебра в процессе всей плавки.

При загрузке в тигель шихту обильно пересыпают смесью (1 % буры и 1…2 % угля), остальное количество смеси засыпают сверху из

расчета, чтобы поверхность расплава была полностью закрыта покровом толщиной 20…30 мм, что отвечает общему расходу на плавку 2...3 % от массы шихты.

Смесь шлаковая в сочетании с березовым кусковым или (лучше) березовым активированным углем в соотношении 1:(1…2) по массе в прокаленном состоянии. Состоит из измельченной до 5…10 мм плавленной буры и углекислого кальция (мела) марки А в соотношении 1:1.

Мел марки А содержит не менее 98 % углекислого кальция, магния и не более 1 % нерастворимых в соляной кислоте веществ, 0,2 % оксида железа, влаги 2 % в молотом и 12 % в комковом состоянии. Тонкость помола для молотого мела - остаток на сите № 200 не более 1 %. Плотность 2,7…2,9 г/см^3. Теплота образования 289,1 ккал/моль, или 96,4 ккал/г-атом кислорода, свободная энергия 207,22 ккал/моль. При нагревании, начиная с 550 °С, диссоциирует по реакции

$$CaCO_3 + 43\ ккал \leftrightarrow CaO + CO_2 \uparrow,$$

причем при нагреве реакция сдвигается вправо и практически заканчивается около 900 °С, что создает при плавке интенсивную дегазацию и рафинирование расплава углекислым газом.

Существует следующая зависимость равновесия диссоциации $CaCO_3$ от температуры [11]

Температура, °С	550	600	650	700	750	800	850	897
Давление CO_2, мм рт. ст.	0,4	1,8	6,9	22,2	63	167	372	760

При нагреве совместно с шихтой драгоценных металлов и сплавов шлаковой смеси и древесного угля до температур плавки и в период плавления происходят следующие реакции:

а) горения, окисления и восстановления для металлов с меньшим сродством к кислороду, чем углерод

$$C + O_2 \rightarrow CO_2 \uparrow + 94,2\ ккал; \tag{5.8}$$

$$C + 2MeO \rightarrow CO_2 \uparrow + 2Me + Q\ ккал; \tag{5.9}$$

или

$$C + 2Me_2O \rightarrow CO_2\uparrow + 4Me + Q \text{ ккал и т.п.}; \qquad (5.10)$$

$$CO_2 + C + 41 \text{ ккал} \rightarrow 2CO; \qquad (5.11)$$

$$2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2\uparrow + 135 \text{ ккал}; \qquad (5.12)$$

$$CO + MeO \rightarrow 2CO_2\uparrow + Me + Q \text{ ккал}$$

или ; (5.13)

$$CO + Me_2O \rightarrow CO_2\uparrow + 2Me + Q \text{ ккал и т.д.}$$

б) шлакообразоване

$$Na_2B_4O_7 + MeO \rightarrow 2NaBO_2 + Me(BO_2)_2 + Q \text{ kкал}; \qquad (5.14)$$

или

$$2CaO + MeO_2 \rightarrow Ca_2MeO_4 + Q \text{ ккал}; \qquad (5.15)$$

$$3CaO + MeO_2 \rightarrow Ca_3MeO_5 + Q \text{ ккал и т. д.} \qquad (5.16)$$

Кроме того, при раскислении расплавов фосфористой медью и образовании фосфористого ангидрида, если имеется свободная CaO, может дополнительно протекать реакция

$$3CaO + P_2O_5 \rightarrow Ca_3(PO_4)_2 + 164 \text{ ккал},$$

что весьма нежелательно вследствие высокой температуры плавления образующегося соединения $Ca_3(PO_4)_2$ (1670 °С), из-за чего в свою очередь возможно протекание следующих реакций с выделением в конечном счете летучих паров фосфора

$$Ca_3(PO_4)_2 + 8C \rightarrow Ca_3P_2 + 8CO\uparrow; \qquad (5.17)$$

и далее

$$5Ca_3P_2 + 3Ca_3(PO_4)_2 \rightarrow 24CaO + 16P\uparrow(\text{пар}). \qquad (5.18)$$

Эти реакции особенно хорошо протекают в присутствии SiO_2. Однако не следует допускать раскисления сплавов фосфористой медью при шлаковой защите, не убедившись, что CaO полностью переведен в шлак. Бура, ее шлаковые производные и шлаковые произ-

водные CaO жидкотекучи уже при сравнительно небольших температурах, в то же время как CaO плавится выше 2570 °С. Смесь шлаковую в сочетании с березовым углем рекомендуется применять для защиты от окисления, теплоизоляции, одновременной дегазации (только при прокаленном в вакууме угле), а также ошлакования загрязнений и оксидов при плавке серебряно- и золотомедных, золотосеребряномедных, серебряно- и золотоцинковых и других сплавов и припоев золота и серебра, не содержащих платины, металлов платиновой группы, никеля и других компонентов, взаимодействующих с углеродом с образованием карбидов или значительно растворяющих его с последующим выделением при кристаллизации, а также фосфора. Может быть применена для плавки серебра и золотосеребряных сплавов, однако при плавке серебра и золотосеребряных сплавов в целях сокращения потерь серебра со шлаками лучше пользоваться одним древесным углем.

Состояние и подготовка древесного угля и буры те же, за исключением того, что размер кусков угля желателен не более 10…15 мм. Состояние и подготовка мела аналогичны подготовке древесного угля. Мел дробят на куски размером не более 20 мм и прокаливают при температуре вишнево-красного цвета в течение 0,1...,15 часа. Плавленую, дробленую буру и мел смешивают в заданном соотношении и хранят в хорошо просушенной герметичной таре или в подогретом состоянии (выше температуры окружающей среды на ~20 °С).

При загрузке в тигель шихту пересыпают небольшим количеством шлаковой смеси (1 %) и угля (1…2 %), а остальное количество загружают сверху, чтобы после расплавления поверхность расплава была полностью закрыта 20…30 мм слоем защитного покрова, что отвечает его расходу на плавку 2…3 % от массы шихты.

При получении густых комковых шлаков в них добавляют буру, при очень жидких - мел. Перед разливкой расплава избыток шлака сливают в специальную изложницу или тигель для использования при последующих плавках. Остаток шлака на расплаве сгущают, добавляя мел либо сгущенный шлак предыдущих плавок, предвари-

тельно измельченный до 10…20 мм. И в том, и в другом случае сгуститель должен быть тщательно прокален перед использованием.

Смесь безводного углекислого натрия и натрия борнокислого в соотношении (1…1,4):1 по массе в прокаленном состоянии. Кальцинированная, т.е. безводная, получаемая прокаливанием сода - белый, легкорастворимый в воде порошок; плотность 2500 кг/м^3, температура плавления 856 °С. Теплота образования 269,46 ккал/моль, или 89,82 ккал/г-атом кислорода, свободная энергия 250,59 ккал/моль. После двойного прокаливания содержит: не менее 98 % Na_2CO_3, не более 1 % NaCl и 0,1 % Na_2SO_4; выход летучих до 4 %. При прокаливании, начиная с 700 °С, диссоциирует тем больше, чем выше нагрев по реакции

$$NaCO_3 + Q\text{ккал} \leftrightarrow Na_2O + CO_2 \uparrow.$$

При 1000 °С и особенно 1070 °С диссоциация Na_2CO_3 становится весьма заметной (давление CO_2 достигает, соответственно, 25 и 35 мм рт.ст.), что создает хорошую дегазацию расплава углекислым газом. Одновременно вследствие малой плотности и сравнительно небольшой температуры плавления оксида натрия последний всплывает на поверхность расплавов, если их температура не ниже 920 °С, смачивает, обволакивает и увлекает в шлак тугоплавкие оксиды и другие твердые включения, очищая расплав.

Если в сплаве присутствуют элементы (Ca, Th, Mg, Li, Be, Ba, A1, Zr, Ti), более активные к кислороду, чем натрий, оксид натрия будет для них окислителем, причем восстановленный ими по реакции

$$Na_2O + Me_{\text{акт}} \rightarrow Me_{\text{акт}}O + 2Na + Q\ \text{ккал} \qquad (5.19)$$

металлический натрий будет частично переходить в расплав, а частично улетучиваться в виде пурпурно-красных паров и сгорать по выходе из расплава в атмосфере. Это обстоятельство очень важно для установления возможности и целесообразности применения Na_2CO_3 в качестве флюса. Очевидно, что такой флюс применять целесообразно, если указанные элементы находятся в металле (сплаве) в виде примесей, и, наоборот, для сплавов, где эти элементы являются компонентами, его использовать не следует, поскольку бессмысленно пе-

реводить в оксиды составляющие сплава, не говоря уже о том, что в этом случае брак плавки неизбежен как по химическому составу сплава, так и по качеству отливаемого из него слитка (загазованность, наличие плен и т.д.).

С большинством других металлов и их оксидами оксид натрия или не реагирует, или реагирует по реакциям аналогично CaO. Например, с оксидом кремния Na_2O образует соединение Na_2SiO_3, которое хорошо шлакуется. Для металлов (Au, Pt, Ir, Rh и частично Os), теплота образования оксидов которых менее 23,7 ккал/г-атом кислорода (теплота перехода Na_2O в Na_2O_2), оксид натрия при отсутствии других, более активных, чем он, к кислороду элементов и соединений является восстановителем, что очень важно для сокращения потерь драгоценных металлов со шлаками. Образующейся диоксид натрия уходит в шлак. Возможность его разложения мало вероятна и большой опасности не представляет, так как образование его ничтожно мало вследствие нахождения в сплавах более активных к кислороду компонентов. При применении Na_2CO_3 окисляются активные, наиболее вредные примеси, при одновременном введении буры они интенсивно шлакуются. Кроме того, бура активно реагирует и с Na_2O, связывая ее в более легкоплавкий и в то же время термически устойчивый к разложению шлак.

На этом действии соды и буры и основано совместное их применение в качестве активного флюса для очистки загрязненных отходов драгоценных металлов и сплавов, они как бы дополняют друг друга. Следует, однако, иметь в виду, что применение в качестве флюсующей добавки соды желательно и допустимо только для металлов и сплавов, температура плавления и перегрева которых не более 1300 °С. Свыше 1300 °С оксид натрия разлагается с выделением атомарного кислорода, являющегося исключительно сильным окислителем

$$Na_2O + 100,7\ \text{ккал} \rightarrow 2Na + O.$$

При этом окисляются не только примеси, но и компоненты сплава в порядке их сродства к кислороду, в том числе и драгоценные металлы.

Смесь кальцинированной соды и буры рекомендуется применять:

а) для промежуточных защитно-рафинировочных плавок, загрязненных небольшим количеством примесей (A1, Mg, Si, Zn, Sn, Fe, Mn, Cd, Ni, Co, Se, Sb, Pb, Bi, As, Te и др.), но окисленных шихтовых материалов из золота, серебра и их сплавов с медью и небольшим (до 15 %) количеством платины и палладия;

б) для рафинировочно-окислительной плавки катодного золота и восстановленного кристаллического серебра, переплавляемых в слитки после аффинажа;

в) для рафинировочно-защитной переплавки в аноды перед аффинажем пыли от шлифования, содержащую драгоценные металлы, в основном золото и серебро, а также частично платину и палладий.

Смесь следует применять в прокаленном тонкоизмельченном (порошкообразном), тщательно перемешанном в указанном соотношении состоянии. Для плавки катодного золота и восстановленного кристаллического серебра, переплавленных в слитки после аффинажа, составляющие флюсовой смеси можно не прокаливать, поскольку шихту загружают в тигель влажной (в брикетах серебра допускается до 8 % влаги), а влага во флюсе и шихте в данном случае создает условия для окисления вредных примесей и перевод их в шлак. Имеется два варианта применения смеси.

По первому варианту в начале в нагретый до 1000…1100 °С тигель загружают и расплавляют 60…70 % флюсовой смеси. Общий расход ее на плавку от массы шихты: для серебра и его сплавов 25…45 %, для золота и его высокопробных сплавов 15…30 %, для прочих сплавов золота 20…40 % и для шлифовально-наждачной пыли 35…50 %. Затем в несколько приемов, чтобы не охладить флюс, загружают шихтовые материалы и остаток флюсовой смеси. Каждую последующую порцию шихты вводят при поднятии температуры ванны тигля: до 1000 °С для отходов серебра, его высокопробных сплавов, золотосеребряномедных сплавов и сплавов золота с содержанием меди более 10 %; до 1100 °С для золота, золото-серебряных сплавов, сплавов золота с содержанием меди 10 % и менее, сплавов золота с платиной (не более 15 %) и сплавов серебра с платиной и палладием (не более 15 %) и до 1150 °С для сплавов золота с палла-

дием и шлифовальной пыли. После каждой загрузки шихты расплав тщательно промешивают. Расплавы нагревают на 100…120 °С выше указанных температур, но не выше 1280 °С вновь перемешивают, сливают избыток шлака, дают отстояться 2…3 мин и разливают в изложницы. При таком способе достигаются наименьшие потери металлов со шлаками и наименьший угар металлов.

По второму варианту шихту и смесь флюса загружают в разогретый до 1000…1100 °С тигель одновременно и полностью в один прием. Мелкогабаритную шихту тщательно перемешивают с флюсовой смесью до загрузки в тигель, а крупногабаритную обильно пересыпают ею в процессе загрузки. Шихту и флюс плавят и нагревают до тех же температур, перемешивают, разделяют, как указано выше. Расход флюса такой же, но потери на угар значительно выше вследствие дополнительного окисления металла в процессе нагрева до расплавления флюса. При плавке катодного золота и восстановленного серебра флюс загружают поверх шихты (для золота 3,5…4,0 % и серебра 0,3…0,7 % от ее массы). Золото нагревают до 1220 °С, а серебро до 1100 °С. В обоих случаях металл тщательно перемешивают, дают отстояться и разливают в изложницы.

Смесь калия углекислого с натрием борнокислым в соотношении 1:1 по массе в прокаленном состоянии. Поташ, т.е. прокаленный углекислый калий - белый кристаллический порошок; плотность 2290 кг/м^3; температура плавления 891 °С. Теплота образования 274,03 ккал/моль, или 91,34 ккал/г-атом кислорода. В состоянии поставки I сорт поташа содержит не менее 96 % K_2CO_3, не более 3,5 % K_2SO_4, не более 0,2 % солей натрия в пересчете на Na_2O, не более 0,3 % нерастворимого остатка и не более 3 % влаги.

Свойства и поведение поташа при плавке драгоценных металлов и сплавов в присутствии буры аналогичны свойствам и поведению соды, однако выражены слабее: K_2CO_3 начинает разлагаться при 800 °С и диссоциирует на K_2O и CO_2 при 1000 °С и 1100 °С вдвое меньше, чем Na_2CO_3. K_2O имеет сравнительно большую плотность (2780 кг/м^3) и высокую температуру плавления, но значительно меньшую, чем Na_2O, подвижность в расплавах металлов и рафинирующую способность. K_2O более интенсивный окислитель большого числа элементов, чем Na_2O.

При совместном нагреве K_2CO_3 с древесным углем образуется **взрывчатое вещество $K_2C_2O_2$**, вследствие чего применять K_2CO_3 совместно с углем не-

допустимо. В результате таких свойств применение K_2CO_3 для плавки драгоценных металлов крайне ограниченно.

Смесь калийнатриевого карбоната с натрием борнокислым в соотношении 1:1 по массе в прокаленном состоянии. Свойства и поведение при плавке $KNaCO_3$ аналогичны свойствам и поведению K_2CO_3 и Na_2CO_3 и занимают промежуточное положение. Температура плавления значительно ниже.

Смесь соды кальцинированной, натрия борнокислого, углекислого кальция или оксида кальция и березового толченого или активированного угля в соотношении (2:3:1:1) по массе в прокаленном состоянии. Свойства и поведение при плавке $KNaCO_3$ анологичны свойсвам и поведению K_2CO_3 и Na_2CO_3 и занимают промежуточное положение. Температура плавления значительно ниже.

Смесь соды кальцинированной, натрия борнокислого, углекислого кальция или гидрооксида кальция и березового толченого или активированного угля в соотношении 2:3:1:1 по массе в прокаленном состоянии. Оксид кальция бесцветен, плотность его 3320 кг/м^3, температура плавления 2570°С, теплота образования 151,7 ккал/моль и на 1 г-атом кислорода.

Смесь соды кальцинированной, натрия борнокислого, углекислого кальция или гидрооксида кальция и березового толченого или активированного угля в соотношении 4:4:1:1. Гашеная известь бесцветна, плотность 2200 кг/м^3, теплота образования 236 ккал/моль, или 118 ккал/г-атом кислорода, свободная энергия 214,8 ккал/моль. При нагреве при 580°С разлагается по реакции

$$Ca(OH)_2 + 16\ ккал \rightarrow CaO + H_2O \uparrow (пар). \quad (5.20)$$

При окислительно-рафинировочных, а не защитно-рафинировочных и особенно нормальных производственных плавках с газонасыщением расплавов водородом до известной степени можно не считаться. В этом случае диссоциация паров воды не вредит, а способствует окислению нежелательных примесей и облегчает перевод их в шлак с помощью, например, буры, оксида кальция и т.д. Окислительно-рафинировочные плавки являются промежуточными, т.е. полученный в результате их металл или сплав в дальнейшем вновь переплавляется в составе шихт производственного назначения, чем достигается при правильном поведении этих плавок дегазация наводороженного металла. Однако увлекаться окислением примесей рафинировочных плавок парами воды, надеясь, что поглощенный водород будет удален последующей плавкой производственного назначения, не следует, так как выделение водорода из металлов и сплавов со-

пряжено с большими трудностями и во многих случаях в нужных пределах не достигается. Именно поэтому в составе данной смеси количество гашеной извести и угля совместно и порознь берут крайне ограниченно по сравнению с другими составляющими (в 4 раза меньше, чем буры и соды).

Другая особенность данной смеси - реакция разложения кальцинированной соды в присутствии угля при накаливании

$$Na_2CO_3 + 2C + 241\ \text{ккал} = 3CO + 2Na$$

способствует интенсификации рафинирования и дегазации расплавов, но несколько снижает окислительный процесс, так как образующаяся оксид углерода поглощает из системы кислород.

Кроме указанных реакций, при нагреве и плавке драгоценных металлов и сплавов с данной смесью протекают реакции горения, окисления и восстановления, при которых в конечном счете активно окисляются и переходят в шлак в порядке сродства к кислороду и в зависимости от времени примеси почти всех недрагоценных металлов, а также частично и драгоценные компоненты.

Смесь рекомендуется применять для промежуточных окислительно-рафинировочных плавок, повышенно загрязненных примесями (Al, Mg, Si, Zn, Fe, Mn, Cd, Ni, Co, Se, Sb, Pb, Bi, As, Te и др.) окисленных и неокисленных шихтовых материалов из золота, серебра и их сплавов с медью и небольшим (до 15 %) количеством платины и палладия, а также для промежуточных окислительно-рафинировочных плавок, загрязненных небольшим количеством тех же примесей не окисленных шихтовых материалов из тех же металлов и сплавов. Прокаливания составляющих флюсовой смеси в данном случае не производят поскольку флюс содержит гидрооксид.

Прочие защитные покровы - хлористый кальций, хлористый натрий, хлористый калий, хлористый барий. Свойства и поведение этих флюсов при плавке и литье драгоценных металлов и сплавов однотипны. Имея очень большие теплоты образования, малую плотность, температуры плавления в пределах 772…925 °С, температуры кипения более 1400 °С и не разлагаясь при этом, эти флюсы механически защищают расплавы драгоценных металлов и сплавов с температура-

ми плавления от 700 до 1300 °C и механически ошлаковывают оксиды недрагоценных металлов.

Данные защитные покровы можно применять для защиты от окисления и механического рафинирования сплавов золота и серебра с медью, никелем, а также палладиевосеребряномедных сплавов (10…80 % Pd). Однако лучше пользоваться при плавке этих сплавов другими защитно-дегазационными покровами и флюсами. Флюсы предварительно переплавляют (один или лучше два раза), перед использованием прокаливают и хранят в закрытой подогретой таре.

Азотнокислый натрий или азотнокислый калий и натрий борнокислый в соотношении 1:(1…4). По основным свойствам и поведению при нагреве и плавке совместно с драгоценными металлами и их сплавами натриевая и калиевая селитры однотипны и близки: обе бесцветны, кристалличны, легко растворяются в воде; $NaNO_3$ имеет плотность 2250 кг/м^3, температуру плавления 308 °C, теплоту образования 111,72 ккал/моль, или 37,2 ккал/г-атом кислорода; в сыром воздухе расплывается; KNO_3 имеет плотность 2100 кг/м^3, температуру плавления 334 °C, теплоту образования 118,09 ккал/моль, или 39,33 ккал/г-атом кислорода, на воздухе устойчива. При нагреве несколько выше температуры плавления и до более высоких температур, соответствующих температурам плавления золота, серебра и их сплавов, селитры энергично разлагаются по цепным реакциям

$$\begin{aligned}&4NaNO_3 + Q\ \text{ккал} \rightarrow 380\ °C \rightarrow 4NaNO_2 + 2O_2 \rightarrow \\ &\rightarrow 700\ldots1000\ °C \rightarrow 2Na_2O + 2N_2 + 5O_2\end{aligned}. \tag{5.21}$$

Образующийся кислород взаимодействует с элементами шихты и переводит их в оксиды. Если в шихте присутствуют компоненты с большим сродством к кислороду, чем у натрия или калия, возможны дополнительные реакции окисления этих компонентов оксидами натрия или калия. В присутствии угля или угля и серы нельзя применять для плавки KNO_3 вследствие образования взрывчатых веществ. Опыты показывают, что при окислительно-рафинировочных плавках с селитрами и бурой загрязненных золото- и серебряномедных и никелевых шихт, кроме примесей (Zn, Cd, Fe и др.), которые полностью окисляются и ошлаковываются, заметно окисляются и переходят в

шлак медь и никель, а также частично серебро и золото. За счет этого проба сплавов повышается на 10…20 единиц, например сплава ЗлСрМ583-80 до 590…600 проб; в шлак при этом переходит до 0,13 % золота и 0,95 % серебра от содержания в шихте. Не следует злоупотреблять количеством селитры. В любом случае нужно сильно загрязненные отходы перерабатывать аффинажем, так как потери драгоценных металлов при аффинаже в сравнении с окислительно-аффинировочными плавками значительно меньше.

Натриевую и калиевую селитры рекомендуется применять для окислительно-рафинировочных плавок, сильно загрязненных примесями (Al, Mg, Si, Zn, Sn, Fe, Mn, Cd, Ni, Co, Se, Sb, Pb, Bi, As, Te и др.) неокисленных и окисленных шихтовых материалов из золота, серебра и их сплавов с медью, никелем и небольшим количеством (до 15 %) платины и палладия, а также для окислительно-рафинировочных плавок катодного золота после аффинажа. В присутствии угля, а также угля и серы применять калиевую селитру нельзя, так как при их совместном взаимодействии образуются взрывчатые смеси [12].

Составляющие флюса следует тщательно просушивать и прокаливать при 150…200 °С в течение 1…1,5 час.

Количество флюса на плавку берут в зависимости от степени загрязнения шихты: селитры 1…2 %, буры 0,5…2,0 % от массы шихты. Шихту расплавляют под покровом буры; при достижении нижнего предела температуры расплава в нее вводят в два-три приема селитру. Расплав тщательно перемешивают, дают отстояться, освобождают от излишка шлака, вновь перемешивают, дают выстояться и разливают в изложницы. Температура перегрева расплавов не должна превышать 100 °С, ее все время следует поддерживать на нижнем пределе.

Воздух или кислород газообразные - сильные окислители металлов, особенно недрагоценных в расплавленном состоянии. Воздух и кислород рекомендуется применять для окислительно-рафинировочных плавок тех же металлов и сплавов. Их подают в расплавы через керамические трубки под избыточным давлением в течение 0,5…3 мин. в зависимости от количества подлежащих ошлакованию примесей.

Раскислители. Медь фосфористая марок МФ1 или МФ2 - один из лучших раскислителей для сплавов драгоценных металлов, содержащих медь и другие недрагоценные компоненты с меньшим сродством к кислороду, чем фосфор. Согласно диаграмме состояния сплавов Cu-P, марки МФ1 и МФ2 отвечают заэвтектическому составу (Cu_3P+α) с температурами конца плавления 707 °С и начала плавления от 730 °С (при содержании фосфора 8,5 %) до 850 °С (при содержании фосфора 10 %). В этом интервале эвтектика полностью переходит в Cu_3P, а выше его в однородный расплав меди и фосфора. При введении фосфористой меди в расплавы драгоценных металлов, содержащих оксиды меди, протекают следующие реакции

$$5Cu_2O + 2Cu_3P = 16Cu + P_2O_5 + \left(Q \approx 172 \text{ ккал}\right), \qquad (5.22)$$

$$P_2O_5 + Cu_2O = 2CuPO_3 + Q \text{ ккал}; \qquad (5.23)$$

или

$$3Cu_2O + Cu_3P = CuPO_3 + 8Cu + Q \text{ ккал}. \qquad (5.24)$$

Образуются парообразный фосфорный ангидрид P_2O_5 (температура возгонки 347 °С), жидкая фосфористая соль $CuPO_3$ (температура плавления 707 °С), а также восстановленная до металла медь.

Аналогично реагирует фосфористая медь в сплавах драгоценных металлов и с оксидами других компонентов, имеющих меньшее сродство к кислороду, чем фосфор (Sn, Cd, Co Co, Pb), а также с оксидами примесей (Fe, Ge, Mo, Bi, Te, Tl и др.), если они не ошлакованы и не выведены из расплавов в процессе плавки. Однако реакции протекают менее активно ввиду большего сродства к кислороду этих компонентов, чем меди. При раскислении сплавов драгоценных металлов фосфористой медью (фосфором) с точки зрения механических и литейных свойств сплавов не следует опасаться излишнего ввода раскислителя, так как фосфор в довольно широких пределах не ухудшает, а улучшает механические и литейные свойства. Однако не следует увлекаться и излишним вводом фосфора против расчетных количеств. Могут образоваться легкоплавкие эвтектики (например, в серебряномедных сплавах может образоваться тройная с температу-

рой плавления 646 °С), которые располагаются по границам зерен сплавов при их затвердевании и существенно снижают жаростойкость. В дальнейшем такие эвтектики могут привести к пережогу полуфабрикатов и изделий при отжиге. Поэтому в случае ввода в сплавы драгоценных металлов избыточного количества фосфора следует проводить термическую обработку полуфабрикатов и изделий при температуре несколько ниже температур плавления указанных фосфорсодержащих эвтектик.

Исключительно осторожно следует подходить к определению количества фосфора для раскисления сплавов, предназначенных для электротехнических целей, так как даже небольшое остаточное содержание фосфора в драгоценных металлах и сплавах существенно снижает их электропроводность. Поэтому сплавы для электротехнических целей нужно несколько недораскислять (вводить фосфор менее требуемого на раскисление количества), чем иметь излишки этого раскислителя или лучше пользоваться другими раскислителями.

Существенную роль при раскислении фосфористой медью играет время раскисления и порядок ввода раскислителя в шихту и расплав, так как при недостатке времени цель применения раскислителя не достигается и в верхних частях слитка могут образовываться скопления метафосфата, не успевшего выйти из расплава. Поэтому после раскисления расплаву необходимо время для отстоя (обычно 2…3 мин).

Фосфористая медь рекомендуется для раскисления при плавке сплавов и припоев драгоценных металлов, содержащих медь и наряду с медью никель, олово, кадмий и другие компоненты с меньшим сродством к кислороду, чем фосфор. Особенно желательно применять фосфористую медь для раскисления серебряно-медных, золото-серебряно-медных, платино-медных, палладий-медных, серебряно-медноникелевых, палладий-серебряно-медных и золото-никеле-медных сплавов, а также серебряно-медных, серебряно-медно-оловянных, серебряно-медно-никелевых и золото-серебряно-медно-кадмиевых припоев.

Допустимо и желательно применять фосфористую медь также при приготовлении сплавов драгоценных металлов, в состав которых

наряду с медью входят компоненты, более активные к кислороду, чем фосфор (Be, Si, Mn, Zn, In и др.). Однако в этих случаях раскислитель можно применить только до ввода в расплавы более активных компонентов.

Фосфористую медь вводят в плавку хорошо просушенной, дробленной или в виде порошка для удобства взвешивания и лучшего взаимодействия в расплаве. Хранить до использования следует в подогретом состоянии выше температуры окружающей среды на 20…50 °С.

Вводить фосфористую медь рекомендуется в два приема: первый раз 75 % при загрузке или лучше при расплавлении шихты и второй раз - остальные 25 % перед разливкой расплава. Фосфористую медь нужно вводить в расплав с помощью графитового колокольчика и по возможности глубже.

Во всех случаях после ввода раскислителя расплав следует тщательно перемешать, после чего дать ему выстояться не менее 2…5 минут и лишь затем приступать к разливке.

Литий металлический или в виде сплавов с медью. Плотность лития 590 кг/м^3. Температура плавления 186 °С и кипения 1400 °С. На воздухе быстро окисляется, при комнатной температуре разлагает воду. При хранении должен быть изолирован от воздуха и влаги. Теплота образования оксида лития 142,8 ккал/моль или 142,8 ккал/г-атом кислорода. Оксид лития имеет плотность 2013 кг/м^3 и температуру плавления 1700 °С. Температура начала плавления сплавов лития с медью 179 °С и температура конца плавления 186…183 °С.

Обладая большим сродством к кислороду, литий является одним из самых активных и быстродействующих раскислителей и дегазаторов водорода для драгоценных металлов и их сплавов. Однако оксиды лития значительно труднее удалять из расплавов, чем оксиды фосфора, так как оксиды фосфора газообразны, а оксиды лития твердые в чрезвычайно дисперсном состоянии в виде ветвистых образований, понижающих вязкость расплавов. В связи с этим применять литий для раскисления сильно окисленных шихт нежелательно, лучше пользоваться фосфористой медью. При отсутствии в расплавах водорода литий реагирует с оксидами почти всех элементов (кроме

CaO, ThO_2 и MgO) с образованием твердого оксида лития, всплывающего на поверхность ванны и переходящего в шлак, а также с восстановлением оксидов менее активных металлов (оксиды всех драгоценных металлов, меди, свинца, кобальта, никеля, кадмия, олова и цинка) до металлов в порядке теплоты их образования. При содержании в расплавах наряду с кислородом водорода происходят одновременно раскисление и дегазация, причем вследствие образования гидрата оксида лития раскислитель используется с большей эффективностью.

Гидрат оксида лития имеет температуру плавления 445 °С и малую плотность, поэтому из драгоценных металлов и сплавов он всплывает в виде шарообразных включений. Если после раскисления металлу не дать отстояться, то включения гидрата оксида лития остаются в металле в виде эмульсии, что сильно сказывается на коррозионной стойкости сплавов и снижает другие качественные характеристики полуфабрикатов.

Оставшийся в расплаве литий мало влияет на точку ликвидуса сплавов, но значительно изменяют точку солидуса. Например, точка солидуса сплава СрМ835 снижается в присутствии 0,1 % лития на 7 °С (от 778 до 771 °С), в присутствии 0,4 % лития на 23 °С (до 755 °С) и в присутствии 1,0 % лития на 66 °С (до 712 °С). Поэтому сплавы, содержащие литий, очень чувствительны к перегреву. Однако содержание лития в сплавах СрМ875 и др. до 0,4 % при 650…720 °С еще не вызывает красноломкости. С присадкой лития зерно сплава становится грубее. В целом же присадка лития в сплавы драгоценных металлов, особенно серебра с медью, не ухудшает механических свойств и химической стойкости.

Раскисление литием применяют в тех случаях, когда металлы или сплавы предназначаются для электротехнических целей, так как в большинстве их литий практически не переходит в твердый раствор и не снижает электропроводность в отличие от фосфора.

При раскислении литием следует считаться с тем, что при недостаточном времени раскисления оксиды лития могут не успеть всплыть на поверхность расплава и образовать в той или иной (обычно верхней) части слитка скопления в виде отдельных гнезд. Поэтому

не следует после раскисления сразу же заливать металл в изложницу, а необходимо дать ему выстояться в течение 2…3 мин.

Механизм раскисления меднолитиевым сплавом аналогичен раскислению литием. Однако применяют этот раскислитель ввиду присутствия в нем меди только для сплавов, содержащих медь.

Литий металлический рекомендуется применять для раскисления и дегазации от водорода: серебра, серебряно-медных, золото-медных, золото-серебряно-медных и других сплавов, а также припоев на основе золота и серебра из неокисленных или слабо окисленных шихт.

Медно-литиевый сплав рекомендуется применять для тех же целей, исключая серебро, золото-серебряные и другие сплавы и припои, не содержащие медь.

Количество раскислителя на плавку берут в зависимости от характера расплава: для серебра и золото-серебряных сплавов 0,01 % от массы шихты, для прочих сплавов - от 0,1 до 0,4 % от массы шихты в зависимости от содержания в ней меди и других недрагоценных компонентов и степени ее окисленности. Например, для нормальных производственных плавок неокисленных или слабо окисленных серебряно-медных сплавов с содержанием серебра 92,5…87,5 % - практически достаточно для раскисления 0,1 % лития, а для сплава с 50,0 % - 0,2…0,25 % лития. Литий вводят в расплав за 3…5 мин. до разливки посредством графитового колокольчика и по возможности на большую глубину расплава, после чего тщательно перемешивают в течение 1…2 мин, затем дают отстояться 2…3 мин. и разливают по изложницам.

Литий следует хранить изолированно от воздуха и влаги под слоем керосина или бензина прижатым (он всплывает, т.к. его плотность 500 кг/м^3).

Прочие раскислители: цинк чушковый марок ЦВ, Ц0 и Ц1, кадмий чушковый в литых шариковых анодах марок Кд0 и Кд1 (по ГОСТ 1467-93) или медно-кадмиевая лигатура марки ЛМКд-28. Свойства и поведение данных раскислителей при плавке аналогичны. Плотность цинка 7140 кг/м^3, температура плавления 419,4 °С, кипения 907 °С. Плотность кадмия 8650 кг/м^3, температура плавления

320,9 °С, кипения 767 °С. Оба металла серебристого цвета. По отношению к кислороду более активен цинк. Теплота образования оксида цинка 83,3 ккал/моль, а оксида кадмия 65,2 ккал/моль. Продукты раскисления расплавов цинком и кадмием, как и других металлических раскислителей, твердые оксиды с высокой температурой плавления (для ZnO 1800 °С, для CdO данных нет). К тому же они имеют сравнительно большую плотность (ZnO – 5600 кг/м^3, а CdO - 8150 кг/м^3). Оксиды цинка и кадмия получаются в чрезвычайно дисперсном состоянии в виде ветвистых образований, что существенно понижает вязкость расплавов и создает большие трудности для удаления этих оксидов из расплавов. Однако этот недостаток частично нивелируется за счет присущего цинку и особенно кадмию эффекта возгонки (испарения) при уже сравнительно небольших температурах, что создает, особенно для кадмия, хорошую дегазацию расплава и одновременный вынос оксидов металлов на поверхность ванны. Вследствие этого для целей раскисления более подходит кадмий, чем цинк.

Процесс раскисления цинком и кадмием требует значительного времени для ошлакования оксидов, поэтому их как специальные раскислители перед разливкой расплавов практически не применяют. Раскисление сплавов драгоценных металлов цинком и кадмием в основном сводится к применению их одновременно как компонентов шихты. При этом желательно во всех случаях при расплавлении более тугоплавких компонентов, особенно если шихта сильно окислена, вводить в нее и расплав (но до введения в него цинка или кадмия) другой эффективный раскислитель и лишь затем цинк, кадмий или лигатуры и отходы, содержащие их.

Цинк и кадмий рекомендуется применять в основном для раскисления сплавов и припоев золота и серебра, содержащих цинк и кадмий в качестве компонентов. Кроме того, кадмий можно применять как специально вводимый раскислитель в сплавы драгоценных металлов, содержащих никель и медь, в частности в сплавах палладия с серебром, медью и никелем ПдСрН-13-2 и ПдСрМ-13-2.

Раскислители вводят в расплавы более тугоплавких компонентов, согласно расчету шихты. Металлический цинк или кадмий следует вводить в расплавы посредством графитового колокольчика.

Перед вводом цинка и кадмия в расплав, особенно сильноокисленных шихт, расплавы из более тугоплавких компонентов необходимо раскислять фосфористой медью, после этого вводить в него цинк и кадмий.

Если кадмий применяется как специальный раскислитель в сплавы, где он не является компонентом, количество его должно быть минимальным. При этом применение раскислителя - меди фосфористой также желательно, как и в случае приготовления сплавов и припоев, содержащих кадмий в качестве компонента. Порядок ввода фосфористой меди тот же. Кадмий же следует вводить в расплав перед разливкой не позднее чем за 3…5 мин. Для сплавов ПдСрМ-13-2 и ПдСрН-13-2 количество вводимого в качестве раскислителя кадмия должно составлять 0,05 % от массы шихты. После ввода цинка или кадмия расплавы следует тщательно промешать и дать им выстояться для ошлакования остатков оксидов.

5.3 Аффинаж благородных металлов

Аффинаж [refining] – совокупность металлургических процессов получения драгоценных металлов (Au, Ag, Pt, Pd, Ir, Rh, Ru, Os) высокой чистоты путем разделения их смеси и отделением примесей. В зависимости от состава исходного материала применяют пиро- и гидрометаллургические операции очистки в различной последовательности и сочетаниях. Последняя стадия аффинажа обычно – плавка чистых металлов на слитки или лигатурные сплавы. В качестве основной стадии аффинажного применяют электрохимическое рафинирование. На аффинаж поступают черновые металлы в слитках, концентраты гравитационного передела, осадки цианисттого процесса, шламы электролитического рафинирования меди и никеля, шлифовое золото после амальгамации, а также отходы производства и потребления.

Для плавки применяют наклоняющиеся тигельные газовые или электрические печи. В качестве тиглей используются графитошамотовые или графитовые. Тигли должны быть жаростойкие (1300…1500 °C), термически и химически стойкие по отношению к

расплаву и особенно к применяемым флюсам. Шламы от электролиза меди и металлы со свинцовых заводов имеют преимущественно серебряно-золотой состав, с соотношением серебра к золоту (6…8):1. В сплавах из цианистых осадков и после амальгамации преобладает золото.

В результате металлургической переработки полиметаллических руд драгоценные металлы переходят в черновые металлы - никель и медь. Платиновые металлы собираются почти полностью в черновой никель, а Ag и Au - в черновую медь. При последующем электролитическом рафинировании черновых металлов Ag, Au и платиновые металлы осаждаются на дне электролитической ванны в виде шлама, который отправляют на аффинаж.

При аффинаже сплавы, содержащие менее 30 % и более 70 % золота, перерабатываются раздельно. В большинстве случаев, золото-серебряные сплавы, поступающие на аффинаж содержат платину и МПГ.

Наиболее древними из методов аффинажа являются пирометаллургические, которые эволюционировали от простого расплавления руды на кострах до индукционной и плазменной плавки.

Возможно, что купелирование, использовавшееся на заре металлургии благородных металлов для разделения серебра и свинца, является прародителем всех окислительных процессов рафинирования.

История возникновения основных методов аффинажа золота и серебра в сжатом виде представлена в табл. 5.1.

Современное аффинажное производство золота характеризуется высоким уровнем применения электролиза (88 % заводов) и внедрением жидкостной экстракции (12 %). В качестве стандартных операций в технологии аффинажа используют процесс Миллера (40 %). гидро-хлорирование (54 %), кислотный аффинаж (46 %) и купелирование (22 %).

Сырьем аффинажных заводов служат золотосеребряные сплавы (сплавы Доре), шламы и осадки, насыщенные активные угли, бытовой и промышленный лом, монеты, отходы стоматологии, электронный скрап и др. Таким образом, можно еще раз подчеркнуть, что в настоящее время стирается грань между предприятиями вторичной

металлургии и аффинажными заводами, - это во многом определяется борьбой за источники сырья.

Таблица 5.1 – Хронология возникновения методов аффинажа золота

Метод	Начало применения, год	Метод	Начало применения, год
Разделение Au и Ag при обжиге с:		Афинаж электролизом	
• солью (NaCl)	100 до н.э.	• Мобиус-процесс	1884
• серой	1150…1200	• Вольвиль-процесс	1898
• сульфидом мышьяка	1300…1400	Водная хлоринация	1833
• селитрой	1556	Плавка	
• серой и железом	1738	• прстое плавление • в шахтных печах • в электропечах • жидкостная экстракция	3500…2000 до н.э., XIX век 1920…1940, 1970
Купелирование	1400 до н.э.		
Кислотный аффинаж	1400…1600		
Высокотемпературная хлоринация (процесс Миллера)	1867		

Современные аффинажные производства являются по существу комбинатами, перерабатывающими многочисленные виды сырья и выпускающими, помимо слитков, заготовки и готовые изделия для ювелирной и стоматологической промышленности, электроники и электротехники; ряд заводов специализируется на изготовлении декоративных изделий, монет, памятных медалей и др.

На рисунках 5.2-5.5 приведены блок-схемы, характеризующие различные способы аффинажного производства золота. Выбор конкретного способа зависит от многих факторов: состава и качества исходного сырья, вида примесей, существующей инфраструктуры, экологических и финансовых соображений. Часто существенный вклад в себестоимость золота вносят вспомогательные операции, прямо не участвующие в технологии аффинажа.

В табл. 5.2 приведены показатели, характеризующие аффинажные процессы, откуда видна важность характеристик исходного материала.

Процесс растворения лимитируется содержанием серебра и достаточно развитой поверхностью частиц для увеличения скорости растворения.

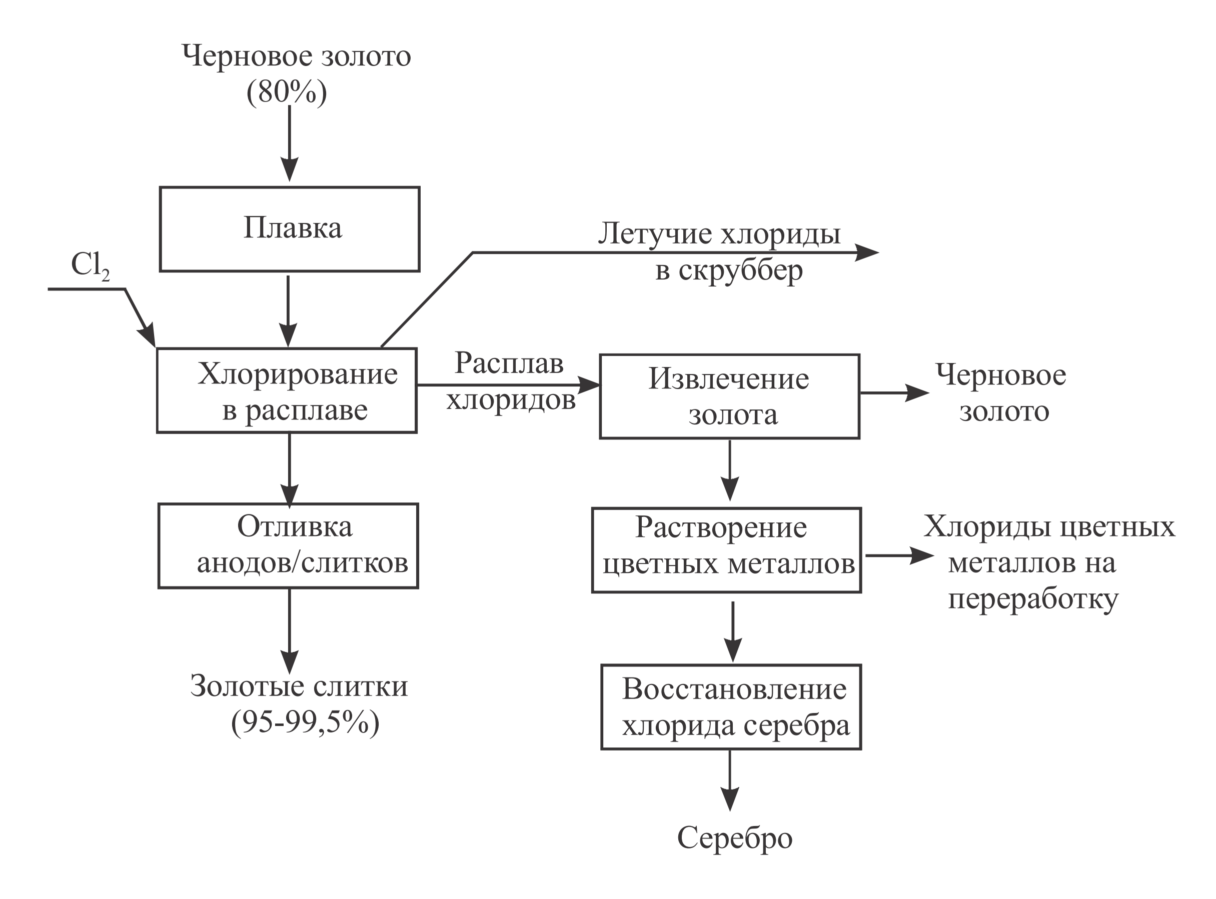


Рисунок 5.2 – Принципиальная схема процесса Миллера

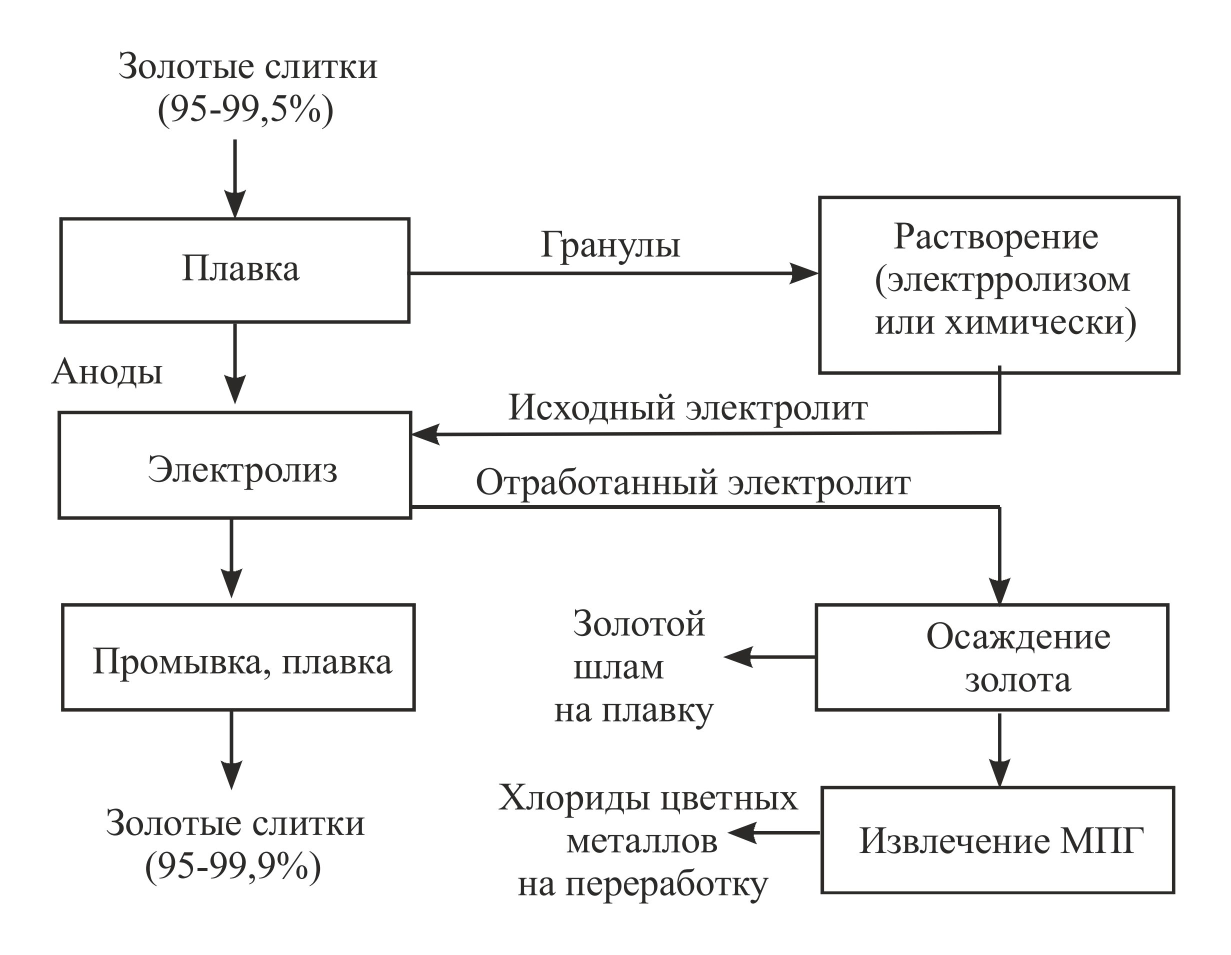


Рисунок 5.3- Принципиальная схема аффинажа золота электролизом

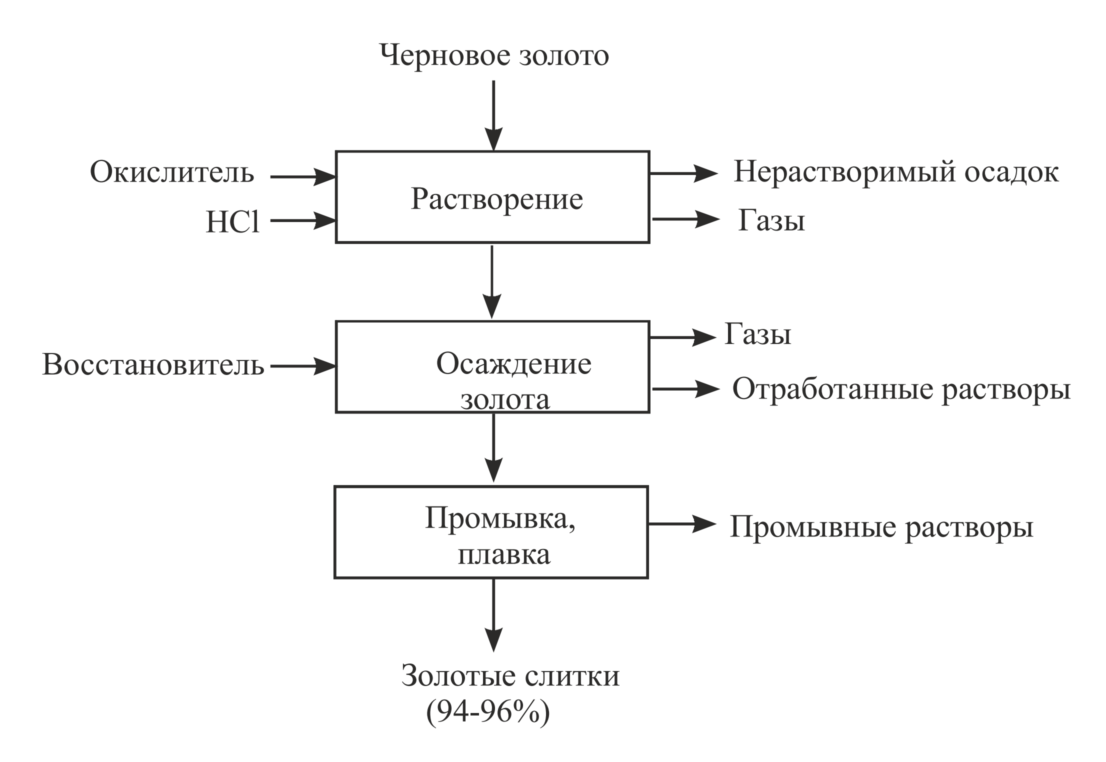


Рисунок 5.4 - Принципиальная схема аффинажа золота способом растворения-осаждения

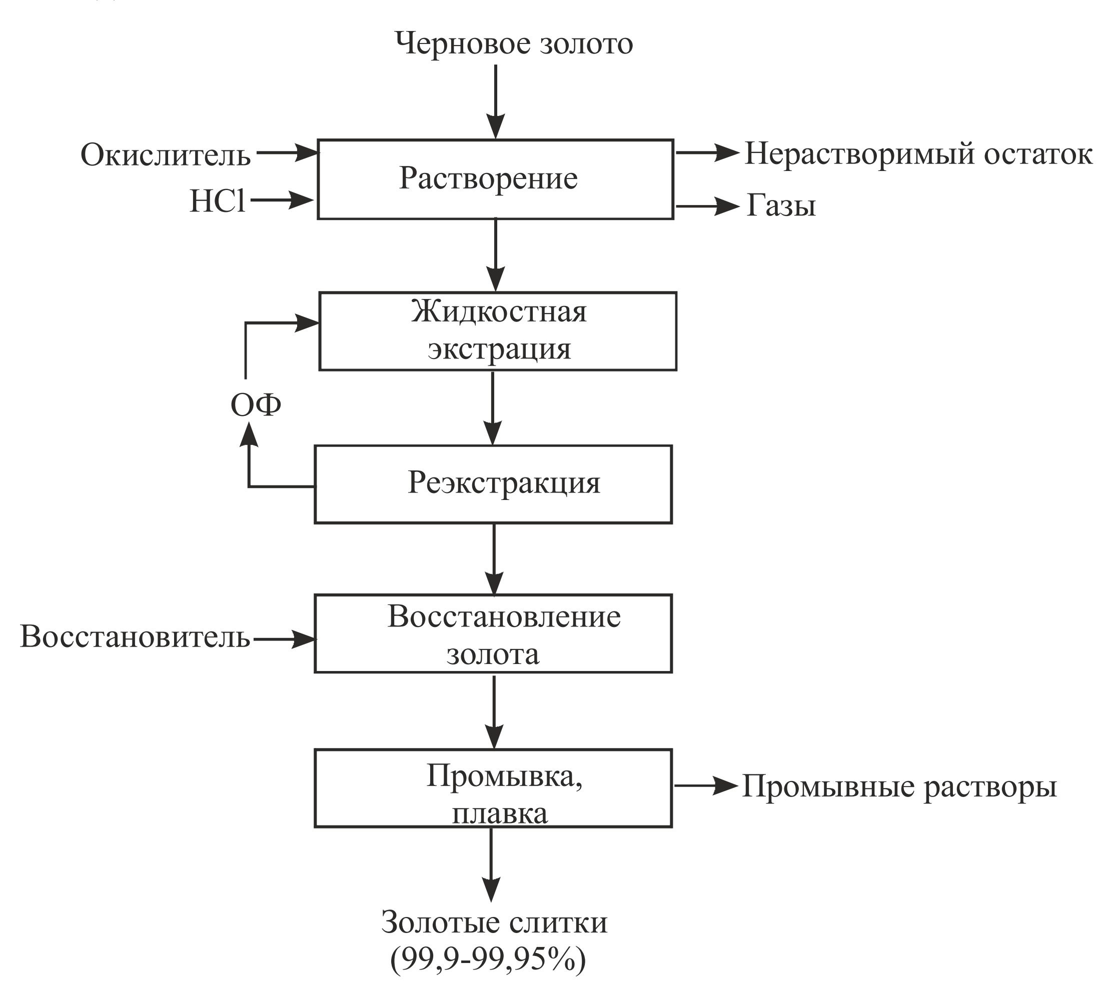


Рисунок 5.5 - Принципиальная схема аффинажа золота способом растворение - жидкостная экстракция

При хлоринации в ее двух видах не лимитируется содержанием серебра или формой, в которой находится исходный материал, в то время как содержание золота в анодах при электролизе должно быть достаточно высоким. Кроме того, при аффинаже электролизом исходный материал отливают в виде анодов или гранул (для получения электролита).

При хлоринации перевод золота в водную, хлоридную или газовую фазы заканчивается в считанные часы, однако переработка различных полупродуктов растягивает общее время процесса до суток - двух.

Таблица 5.2 – Сравнительные характеристики аффинажных процессов

Процесс	Ограничение по составу сырья	Физическая форма сырья	Время, сут.	Периодичность процесса	Влияние на окружающую среду
Хлоринация	20 % золота. Ограничений на содержание серебра нет	Без ограничений	1…2	Нет	Нужны газовые поглотители
Электролиз	> 85 % золота	Аноды или гранулы	3…4	Нет	Используется минимум растворов
Растворение (осаждение)	< 15 % серебра	Дискретные частицы	2…3	Да	Нужны газовые поглотители; раствор используется один раз
Растворение (жидкостная экстракция)	< 15 % серебра	Дискретные частицы	2…4	Возможна	Нужна очистка газов; раствор используется один раз; нужна очистка от органических соединений.

Электрорафинирование требует определенного количества времени для изготовления анодов и получения электролита. Когда это время складывается со временем, необходимым для замены анодов, переработки их остатков и отработанного электролита, общий итог

укладывается в 3…4 суток. В случае использования жидкостной экстракции существенное влияние оказывает время нахождения золота в составе органической фазы. Практика действующих производств указывает на то, что в общее время процесса свой вклад могут внести причины чисто организационного характера. С точки зрения выпуска готовой продукции все аффинажные процессы являются периодическими.

Печь в процессе Миллера останавливают для разливки, когда необходимая степень чистоты золота достигнута, в процессе Вольвилля катоды извлекают раз в сутки, а растворение золота проводят в одном реакторе, в то время как в другом его осаждают. Однако, в процессе Миллера обычно не перерабатывают образующиеся хлориды (их непрерывно снимают), а также выделяющиеся газы, поступающие в скруббер; при электролизе электролит используется многократно, аноды также заменяют по мере их растворения. С этой точки зрения, рассматриваемые процессы не являются периодическими, что создает предпосылки для их автоматизации.

5.3.1 Аффинаж золота и серебра

Состав золотосеребросодержащего сырья очень сложен и непостоянен. В них, кроме золота, могут присутствовать серебро, медь, свинец, сурьма, мышьяк, олово, висмут и другие примеси, а в ряде случаев и металлы платиновой группы. Примеси неблагородных металлов в сплавах называют лигатурой. Содержание примесей колеблется в очень широких пределах - от долей до 60 %. Для усреднения поставленной партии сырья, с целью получения достоверной информации при их опробовании, проводят приемную плавку.

Известно несколько методов аффинажа золота и серебра:

• хлорный процесс;

• электрохимическое рафинирование;

• кислотные методы аффинажа.

Наибольшее распространение получили хлорный процесс и электрохимическое рафинирование.

Процесс аффинажа проводят на специализированных аффинажных заводах или в специальных цехах металлургических предприятий.

Приемная плавка. Поступающие на аффинажный завод материалы подвергают приемной плавке для усреднения и опробования отдельных партий сырья. Ее ведут в графитовых тиглях в электрических индукционных печах. На крупных аффинажных заводах применяют печи мощностью до 250 кВт с вместимостью тигля до 280 кг золота.

Для сведения к минимуму потерь благородных металлов за счет улетучивания плавку ведут под слоем шлака, используя в качестве флюса соду и буру (1,5…3,0 % от массы загруженного металла). С этой же целью избегают излишнего перегрева металла. Плавку золотосеребряных сплавов проводят при 1150…1200 °С, серебра - при 1040…1060 °С.

При содержании серебра более 90 %, расплав при застывании склонен к разбрызгиванию вследствие выделения поглощенного кислорода, поэтому его плавят под слоем древесного угля, создающего восстановительную атмосферу. В процессе разливки струя и изложница должны находиться в пламени горелок, создающих восстановительную атмосферу.

В зависимости от применяемого метода аффинажа расплавленный металл разливают в слитки, идущие на аффинаж хлорированием, или в аноды, поступающие на электролитическое рафинирование.

Поступающие на аффинаж золотосеребряные сплавы вследствие содержания в них цинка, свинца, меди и других примесей, а также металлов платиновой группы, подвержены ликвации, что затрудняет их опробование. Во избежание возможных ошибок пробу металла отбирают непосредственно из печи, где расплав хорошо перемешивается токами высокой частоты.

Отобранную пробу отливают в изложницу в виде тонкого слитка. Быстрое охлаждение такого слитка обеспечивает достаточную однородность сплава. Пробу для анализа отбирают в виде стружки или опилок. Результаты анализа необходимы для точного учета количест-

ва благородных металлов, поступивших на аффинаж, и расчета с поставщиками.

Хлорный процесс. Для отделения лигатуры и большей части серебра исходные расплавы продувают в таких же печах хлором с переводом хлоридов в наведенный шлак или в возгоны. После удаления из сплава лигатурных примесей и серебра золотой расплав, содержащий до 99,7 % золота разливают в слитки и в случае необходимости подвергают электрохимическому рафинированию. Шлаки и другие отходы процесса хлорирования для извлечения серебра требуют сложной гидрометаллургической переработки, из-за чего такой способ аффинажа в настоящее время применяют редко.

Хлорный процесс основан на том, что неблагородные металлы и серебро окисляются газообразным хлором значительно легче, чем золото. Сущность этого метода заключается в продувании хлора через расплавленное черновое золото. Хлор в первую очередь взаимодействует с неблагородными металлами и серебром, золото и металлы платиновой группы реагируют с хлором в последнюю очередь. Образующиеся расплавленные хлориды неблагородных металлов и серебра не растворяются в металлическом золоте и, имея меньшую плотность, всплывают на поверхность. Часть хлоридов неблагородных металлов улетучивается. Хлорный процесс широко применяют в ЮАР. Металл, поступающий на аффинаж, содержит 88…90 % Au и 7…11 % Ag. Основные примеси – медь, свинец, железо, цинк.

Процесс ведут в индукционных тигельных печах с корундовой (графитовой) футеровкой. Черновой металл, прошедший приемную плавку, в виде слитков загружают в тигельную печь вместимостью до 500 кг по золоту. Для образования шлака в тигель во время плавки загружают небольшое количество смеси буры, кварца и хлористого натрия. Образующийся тонкий слой шлака уменьшает улетучивание металла и предохраняет стенки тигля от разъедания. После расплавления металла через крышку тигля в расплав вводят одну или две фарфоровые трубки, по которым подают газообразный хлор. Для лучшего диспергирования хлора в расплав в стенках трубки сделаны отверстия. Процесс ведут при температуре 1150 °С.

Первыми хлорируются железо, цинк, свинец. Низкокипящие хлориды железа и цинка переходят в газовую фазу. Хлорид свинца частично улетучивается, частично всплывает на поверхность металла. Улетучивание хлоридов вызывает интенсивное бурление расплава, поэтому подачу хлора в этот период ведут малыми дозами.

Медь и серебро начинают реагировать с хлором лишь после того, как прореагирует с хлором основная масса железа, цинка и свинца. Температура кипения AgCl и CuCl выше температуры ведения процесса, поэтому хлориды серебра и меди остаются в тигле, образуя на поверхности расплава золота слой расплавленных хлоридов. Ввиду того, что хлориды не улетучиваются, подачу хлора в этот период можно увеличить, не опасаясь разбрызгивания расплава.

Накапливающиеся на поверхности металла расплавленные хлориды, а также шлак периодически удаляют из тигля и загружают новую порцию флюса. К концу процесса абсорбция хлора расплавом замедляется, поэтому подачу хлора уменьшают. Конец процесса определяют по появлению желтого налета золота на трубках, подводящих хлор, и по появлению над расплавом красного дыма, окраска которого объясняется присутствием в нем хлорида золота. По окончании хлорирования с поверхности металла удаляют остатки хлоридов и шлака, очищенное золото переводят в миксер и разливают в слитки.

Смесь хлоридов и шлака, полученная в результате хлорирования чернового золота, содержит значительное количество запутавшихся в них корольков золота. Для извлечения золота ее плавят в тиглях при 1100 °С. Расплав расслаивается на шлак (сверху) и слой хлоридов (снизу). На поверхность расплава отдельными небольшими порциями загружают соду, при этом часть серебра восстанавливается

$$4AgCl + 2Na_2CO_3 = 4Ag + 4NaCl + 2CO_2 + O_2 \qquad (5.25)$$

и, опускаясь в виде мелких капель на дно тигля, увлекает большую часть золота, находящегося в хлоридах.

Общее количество вводимой соды составляет около 4 % массы хлоридов, при этом восстанавливается примерно пятая часть содержащегося в хлоридах серебра, что обеспечивает высокую степень извлечения золота. Полученный серебряно-золотой сплав снова посту-

пает на хлорирование вместе с новой партией золота. Обеззолоченные хлориды служат сырьем для получения серебра. Они содержат до 70 % хлорида серебра, остальное - хлориды меди, натрия, свинца. Переработка хлоридов может осуществляться различными методами.

По одному из них хлориды дробят до крупности 25 мм и многократно обрабатывают во вращающихся бочках горячим 5 % раствором NaCl, подкисленным соляной кислотой. Хлориды натрия и свинца переходят в раствор; присутствие в растворе ионов Cl^- способствует выщелачиванию мало растворимого в воде хлорида CuCl

$$CuCl + Cl^- = CuCl_2. \qquad (5.26)$$

Остающийся в нерастворимом остатке хлорид серебра восстанавливают до металла с помощью металлического железа или цинка

$$2AgCl + Zn = 2Ag^{+2} + 2Cl^-. \qquad (5.27)$$

По другому методу расплавленные хлориды гранулируют, выливая их в воду. Полученные мелкие гранулы (≤2 мм) обрабатывают водным раствором хлората натрия $NaClO_3$ в присутствии HCl. При этом мало растворимый в воде хлорид CuCl окисляется до хорошо растворимого $CuCl_2$

$$6CuCl + ClO_3 + 6H^+ = 6Cu^{+2} + 7Cl^- + 3H_2O, \qquad (5.28)$$

что резко интенсифицирует процесс обезмеживания. Одновременно выщелачиваются хлориды натрия и свинца. Очищенный хлорид серебра восстанавливают до металла цинковым порошком.

Губчатое серебро после промывки и сушки переплавляют в аноды для дальнейшего электрохимического рафинирования. Содержание золота в анодах – 99,8…99,9 %. Процесс аффинажа хлорированием проще и дешевле электрохимического процесса и пригоден для рафинирования золота любой чистоты, но дает недостаточно чистое золото (обычно 99,5…99,6 %). Такой металл годится для использования в монетарных целях, но не удовлетворяет требованиям современной техники, когда требуется содержание золота ≥ 99,99 %. К недостаткам хлорного метода аффинажа следует также отнести существен-

ные потери серебра и платиновых металлов (если они присутствуют в исходном металле), которые остаются в очищенном золоте.

Наиболее совершенным методом аффинажа золота и серебра является электрохимическое рафинирование.

Электрохимические методы аффинажа наиболее эффективны и позволяют получать металлы высокой чистоты при комплексном использовании всех ценных компонентов, входящих в состав рафинируемого металла. При этом сплавы, содержащие более 80 % или менее 20 % золота, перерабатывают раздельно по различным технологиям. Аффинаж сплавов с преобладающим содержанием серебра (менее 20 % золота) требует двухстадийного электролиза: сначала при анодном растворении сплава на катоде осаждают чистое серебро, а золото переводят в шлам. Затем полученный шлам плавят и вновь подвергают электролизу с осаждением на катоде чистого золота. При электролитическом рафинировании серебра в качестве растворимого анода используют рафинируемый серебряный сплав. Катодные основы делают из листового серебра, алюминия, титана или коррозионной стали. Электролитом служит водный раствор азотнокислого серебра с добавкой небольшого количества азотной кислоты.

Схематически процесс можно представить следующим образом

$$\overset{\text{катод}}{Ag(Al,Ti)} \left| AgNO_3,\ HNO_3,\ H_2O,\ \text{примеси} \right| \overset{\text{анод}}{Ag \text{ с примесями}}$$

При электрохимическом растворении анода серебро переходит в раствор ($E^0_{Ag}/Ag^+ = +0,799$ В)

$$Ag - \bar{e} \rightarrow Ag^+. \quad (5.29)$$

Примеси с более положительным потенциалом (золото, платина, палладий) выпадают в шлам. Выделение кислорода на аноде практически невозможно, так как нормальный потенциал кислорода в кислом растворе

$$2H_2O - 4\bar{e} \rightarrow 4H^+ + O_2\ ; \quad E^0 = +1,23 \text{ В} \quad (5.30)$$

значительно положительнее потенциала серебра. Примеси с потенциалом более отрицательным, чем потенциал серебра - медь, свинец,

висмут, цинк, железо и др., переходят в раствор. Основным процессом на катоде является восстановление ионов серебра

$$Ag^{+} + \overline{e} \rightarrow Ag. \qquad (5.31)$$

Серебро является одним из наиболее электроположительных металлов. Скорость разряда ионов серебра весьма велика. Поэтому даже при высоких плотностях тока разряд подавляющего большинства примесей на катоде практически исключен. Так, выделение водорода на катоде

$$2H^{+} + 2\overline{e} \rightarrow H_2; \quad E^0 = 0 \qquad (5.32)$$

теоретически возможно лишь при чрезвычайно низких концентрациях серебра в электролите, никогда не реализуемых на практике.

Одно из немногих исключений составляют ионы NO_3^-, которые частично восстанавливаются на катоде

$$NO_3^- + 2H^{+} + \overline{e} \rightarrow NO_2 + H_2O; \qquad (5.33)$$

$$NO_3^- + 4H^{+} + 3\overline{e} \rightarrow NO + 2H_2O; \qquad (5.34)$$

$$2NO_3^- + 10H^{+} + 8\overline{e} \rightarrow N_2O + 5H_2O. \qquad (5.35)$$

С повышением кислотности электролита возрастают потенциалы и скорость этих реакций. Однако при нормальном ведении процесса скорость разряда анионов NO_3^- остается все же небольшой и снижение катодного выхода по току, обусловленное протеканием этих процессов, сравнительно невелико. Таким образом, основным катодным процессом является восстановление катионов серебра.

В состав электролита, применяемого при электрохимическом рафинировании серебра, всегда входит свободная азотная кислота. Присутствие кислоты увеличивает электропроводность электролита и, соответственно, уменьшает расход электроэнергии. Вместе с тем чрезмерно высокая концентрация азотной кислоты нежелательна, так как при этом ускоряется процесс химического растворения катодного серебра и получают существенное развитие процессы катодного восстановления анионов NO_3^-. Это ведет к уменьшению катодного выхо-

да по току, повышению расхода азотной кислоты, к ухудшению условий труда в результате загрязнения атмосферы цеха выделяющимися оксидами азота. При повышенной концентрации азотной кислоты значительно увеличивается переход в раствор палладия и платины, а также их осаждение на катоде совместно с серебром. С учетом этого концентрацию азотной кислоты в электролите поддерживают не выше 20 г/л. Иногда в состав электролита для повышения его электропроводности вводят азотнокислый калий (до 15 г/л).

В анодах, помимо серебра, в качестве примесей всегда содержатся золото, металлы платиновой группы и неблагородные металлы - медь, свинец, висмут, цинк, железо и т.д. В серебрянозолотых сплавах, получаемых при переработке медеэлектролитных шламов, присутствуют селен и теллур. Содержание этих примесей и их поведение при электролизе в значительной степени определяются условиями электролитического рафинирования серебра. Содержание в анодном металле до 20 % Au не нарушает течение электролиза. Золото имеет стандартный потенциал ($E^0_{Au}/Au^{+3} = +1{,}58$ В), более положительный по сравнению с серебром и поэтому оно не растворяется на аноде, а переходит в шлам. При содержании выше 20 % золото образует плотную корку на аноде, пассивирует его и вызывает побочные реакции на электродах.

Нормальный потенциал палладия $E^0_{Pd}/Pd^{+2} = +0{,}987$ В довольно близок к потенциалу серебра. Поэтому палладий частично растворяется на аноде и при накоплении его в электролите осаждается на катоде вместе с серебром. Во избежание протекания этого процесса при наличии в анодном металле палладия электролиз ведут при минимальной кислотности электролита и пониженной плотности тока (300…400 А/м^2) и тщательно контролируют состав электролита, не допуская содержания палладия в нем выше 0,2 г/л.

При растворении анода платина, так же как и палладий, в основном переходит в шлам. Однако некоторое ее количество может все же перейти в электролит. Так как ее потенциал (+1,2 В) положительнее потенциала серебра, то она будет осаждаться на катоде в первую очередь. Поэтому при содержании в анодах платины, так же как и в слу-

чае с палладием, ведут контроль состава электролита. Максимальное содержание в нем платины составляет 0,025 г/л.

Из всех неблагородных металлов в металле анода обычно преобладает медь, имеющая стандартный потенциал +0,337 В. Поэтому она легко растворяется на аноде и при небольших концентрациях не осаждается на катоде. Тем не менее, присутствие значительного количества меди в электролите может привести к ряду нежелательных явлений.

При прохождении тока через электролит перенос зарядов осуществляется как ионами меди, так и ионами серебра. Но так как ионы серебра принимают участие в катодном процессе, а ионы меди не разряжаются на катоде и накапливаются в прикатодном пространстве, то концентрация ионов серебра у катода может стать значительно ниже, а концентрация ионов меди гораздо выше, чем в объеме электролита. Вследствие соответствующего понижения потенциала разряда ионов серебра и повышения потенциала разряда ионов меди в прикатодном слое электролита могут возникнуть такие условия, при которых начнется совместное осаждение этих металлов на катоде. Вероятность совместного осаждения серебра и меди возрастает при повышении плотности тока и недостаточно интенсивном перемешивании электролита.

Во избежание этого содержание меди в электролите тщательно контролируют. Предельной концентрацией меди считается 100 г/л; при этом концентрация серебра не должна быть ниже 110 г/л. В среднем в рабочем электролите содержится 30…60 г/л Cu. Электролитическое рафинирование сплавов серебра, в которых присутствует более 7,5 % Cu, экономически невыгодно, так как приходится очень часто менять электролит вследствие быстрого накопления в нем меди выше допустимого предела.

Присутствующие в анодном металле свинец и висмут переходят в электролит, но затем вследствие гидролиза частично выпадают в шлам (висмут в виде гидроксида, а свинец в виде пероксида).

Попавшие в катодный осадок висмут и свинец легко удаляются при промывке кристаллов серебра слабой азотной кислотой и поэтому при небольших содержаниях в аноде не вызывают затруднений.

Присутствующие в анодах небольшие количества железа и цинка вследствие своих электроотрицательных потенциалов (–0,44 В и –0,76 В, соответственно) переходят в раствор и удаляются при смене и регенерации электролита.

Присутствующий в анодах селен, растворяясь на аноде, в дальнейшем почти полностью выпадает из раствора в шлам в виде Ag_2SeO_4 и на процесс электролиза существенно не влияет. При плавке катодного осадка попавший в него селен при небольшом абсолютном содержании полностью выгорает.

Очень вредной примесью при электролизе серебра является теллур. При содержании в анодном металле выше 0,2 % теллура процесс электрохимического рафинирования серебра расстраивается.

При растворении анода, содержащего теллур в форме теллурида серебра Ag_2Te, возможны следующие процессы

$$Ag_2Te - 2\overline{e} \rightarrow Te + 2Ag^+; \quad (5.36)$$

$$Ag_2Te + 3H_2O - 6\overline{e} \rightarrow TeO_3^{-2} + 2Ag^+ + 6H^+; \quad (5.37)$$

$$Ag_2Te + 4H_2O - 8\overline{e} \rightarrow TeO_4^{-2} + 2Ag^+ + 8H^+. \quad (5.38)$$

Концентрация теллура в электролите невелика, так как он образует с серебром трудно растворимые соединения (например, $AgHTeO_3$, Ag_2TeO_3 и др.), которые выпадают в осадок (шлам).

Часть теллура находится в шламе в элементарном состоянии. В катодный осадок теллур может попасть либо в результате катодного восстановления, либо механически - при захватывании кристаллами серебра малорастворимых соединений теллура. При содержании в анодном металле свыше 0,2 % Te процесс электролиза идет с выделением оксидов азота и образованием серых губчатых осадков. Последние образуются уже при содержании в электролите 16…30 мг/л Te. Поэтому теллур следует тщательно удалять в предшествующих операциях.

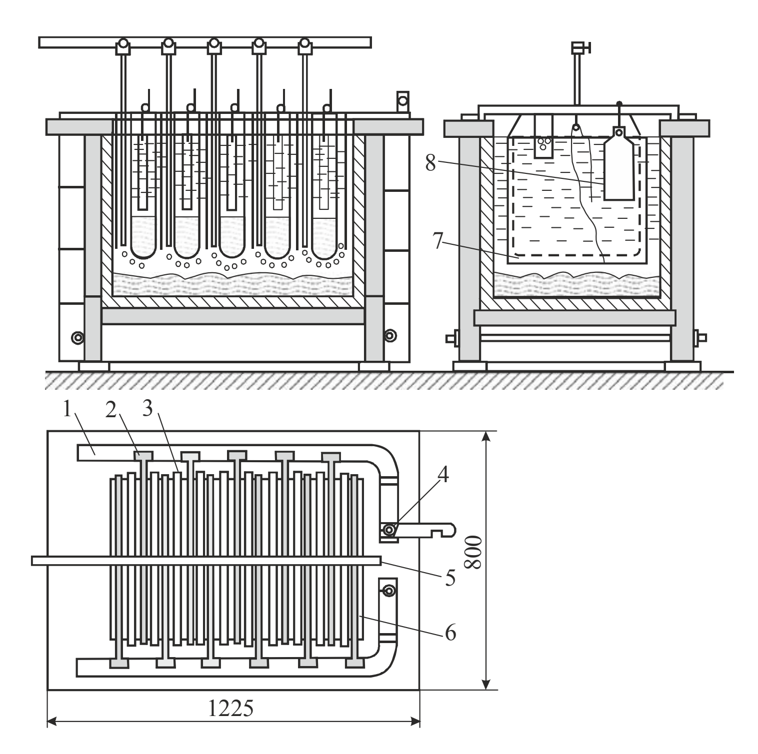
Таким образом, для получения катодного серебра высокого качества и нормального течения процесса электролиза количество примесей в анодном металле не должно превышать определенных значе-

ний. Практикой работы аффинажных заводов установлено, что содержание серебра в анодах должно быть не менее 75 %, золота не выше 20 % и примесей не более 7,5 %. Содержание теллура не должно превышать 0,2 %.

Электролиз серебра обычно ведут в прямоугольных ваннах, изготовленных из винипласта, поливинилхлорида или фарфора и заключенных в каркас из дерева, фибергласа и др. (рис. 5.6). Вместимость одной ванны составляет до 600 л.

Для переработки анодного скрапа и анодов с повышенным содержанием золота, растворение которых идет с большим выходом анодного шлама, применяются в основном вспомогательные ванны с вертикальными анодами. Известно также применение ванн и с горизонтальными электродами.

На анодной штанге подвешивают от 1 до 5 анодов. Катод обычно делают один на всю ширину ванны. В качестве катодов применяют тонкие листы коррозионно-стойкой стали, титана, алюминия или серебра.



1 – шина; 2 – катодные штанги; 3 – чехлы; 4 – выключатель; 5 – воздушная труба с отводами для перемешивания: 6 – анодные штанги; 7 – катод; 8 – анод

Рисунок 5.6 – Ванна с вертикальными электродами для электролиза серебра

Силовые линии при электролизе распределяются неравномерно, концентрируясь в нижней части электродов. Поэтому нижняя часть анодов растворяется быстрее верхней части. Во избежание этого аноды иногда отливают утолщенными книзу частями. Для лучшего контакта с токоподводящими шинами и снижения выхода анодных остатков удобно пользоваться сплошными анодами, отлитыми вместе с ушками для подвешивания в ванну. Аноды массой до 10 кг рассчитаны на растворение в течение 2…3 суток, рис. 5.7.

Процесс электролиза ведут круглосуточно. Серебро осаждается на катоде в виде крупнокристаллического, неплотно пристающего к катоду осадка. Кристаллы серебра растут по направлению к аноду, стремясь замкнуть электроды. Поэтому их периодически счищают вручную лопатками или непрерывно механическими скребками. Электролит перемешивают либо с помощью сжатого воздуха, подаваемого в ванну по винипластовым или стеклянным трубкам, либо механическими скребками одновременно со снятием катодного осадка. Упавшие на дно ванны кристаллы серебра периодически извлекают дырчатыми совками из алюминия. Иногда одну из боковых стенок ванны делают наклонной и по ней скребком выгребают катодное серебро. Применяют и другие методы разгрузки, в частности непрерывную механическую разгрузку с помощью транспортера с лентой из полотна.

Во избежание загрязнения катодного серебра анодным шламом аноды помещают в чехлы из хлорвиниловой, териленовой или другой ткани. При растворении анода шлам собирается внутри чехла, откуда его периодически выгружают.

Очевидно, что поскольку на катоде осаждается только серебро, а на аноде растворяются серебро и примеси, катодный выход по току заметно превышает анодный. Это приводит к тому, что электролит в течение электролиза постепенно обедняется серебром и обогащается примесями. Отработанный электролит выводят из ванн, заменяя свежим.

При выборе плотности тока исходят из условия получения чистых катодных осадков. При высоких плотностях тока вследствие повышенной анодной поляризации усиливается переход платиновых металлов в раствор, а следовательно, и их осаждение на катоде. Одновременно вследствие поляризации катода могут создаваться условия для восстановления на нем меди и теллура. Практически процесс ведут при плотностях тока 200…600 А/м^2, при этом чем грязнее аноды, тем ниже плотность тока. Температура электролита за счет тепла, выделяемого при прохождении тока, составляет 30…50 °С. Катодный выход по току при нормальном ведении процесса составляет 94…96 %, напряжение на ванне 1…2,5 В. Расход электроэнергии колеблется в пределах 0,3…0,6 кВт·час на 1 кг аффинированного серебра.

Серебро, выгруженное из ванн, последовательно промывают разбавленной азотной кислотой и горячей водой, сушат и плавят в электрических высокочастотных печах в слитки. Чистота катодного серебра после переплавки составляет 99,97…99,99 %.

Помимо катодного серебра, продуктами электролиза являются также анодный скрап (в случае использования ванн с вертикальным расположением электродов), отработанный электролит и анодный шлам. Анодный скрап, выход которого составляет примерно 15 % от массы исходных анодов, тщательно очищают от приставшего к нему шлама и возвращают в плавку на аноды. Возможна также доработка анодных остатков в ваннах с горизонтальными электродами. Отработанный электролит поступает в ванны так называемого предвари-

тельного электролиза. Анодами в этих ваннах служат низкопробные серебряные сплавы.

В процессе предварительного электролиза происходит дальнейшее понижение концентрации серебра (которую можно понизить до 10 г/л) и повышение концентрации примесей. Оставшееся в растворе серебро осаждают хлоридом натрия. Хлористое серебро восстанавливают до металла цинковой пылью или железным порошком. Из обессеребренного электролита железом цементируют медь. Катодное серебро, получаемое в процессе предварительного электролиза, имеет недостаточно высокую пробу и поэтому вместе с цементным серебром поступает в плавку на аноды для основного электролиза.

Возможны и другие, более простые методы переработки отработанного электролита, в частности цементация серебра на медных листах и последующая цементация меди железным скрапом.

Свежий электролит готовят растворением серебряного сплава (99,0 % по сумме серебра и золота) в азотной кислоте плотностью 1,4, разбавленной 1:1. Состав анодных шламов, получаемых при электролизе серебра, зависит от содержания золота в анодах и плотности тока. Чем выше содержание золота в анодах и плотность тока, тем богаче шлам по золоту. Обычно анодные шламы содержат 50…80 % Au. Основная примесь в шламе - серебро, в меньших количествах присутствуют, теллур, платиновые металлы и т.д.

Для отделения основного количества серебра шлам выщелачивают азотной кислотой, при этом в раствор переходит также некоторое количество платиновых металлов. Для более полного выделения платиноидов и теллура полученный нерастворимый остаток обрабатывают 10%-ным раствором хлорной извести или гипохлорита кальция и затем крепкой соляной кислотой при нагревании. В раствор переходят теллур, а также платиновые металлы и небольшое количество золота

$$Te + 2OCl^- + H_2O = H_2TeO_3 + 2Cl^-; \tag{5.39}$$

$$Pt + 2OCl^- + 4Cl^- + 4H^+ = PtCl_6 + 2H_2O; \tag{5.40}$$

$$2Au + 2OCl^- + 8Cl^- + 4H^+ \rightarrow 2AuCl_4 + 2H_2O. \tag{5.41}$$

Нерастворимый остаток, в котором содержание золота достигает 98,0 % и более, направляют в плавку на золотые аноды для электрохимического рафинирования золота.

Азотно-кислые растворы, полученные при обработке шлама азотной кислотой, упаривают до содержания серебра 800…1000 г/л и кристаллизуют. Маточные растворы вновь направляют на упаривание, а выпавшие кристаллы нагревают до 300 °С. При этой температуре азотно-кислое серебро плавится (температура плавления 208 °С) без разложения, тогда как азотно-кислые соли неблагородных металлов разлагаются с образованием нерастворимых в воде оксидов и основных солей. В нерастворимое состояние переходят также платиновые металлы. Расплав выливают в воду для выщелачивания азотно-кислого серебра. Полученный раствор используют в качестве электролита. Нерастворимый остаток оксидов и основных солей служит материалом для извлечения платиновых металлов.

Раствор, содержащий теллур, платиновые металлы и часть золота, упаривают, а затем нейтрализуют содой для осаждения теллура в виде TeO_2. Золото осаждают хлористым железом, а платиноиды цементируют металлическим железом

$$AuCl_4^- + 3Fe^{+2} = Au + 3Fe^{+3} + 4Cl^-; \qquad (5.42)$$

$$PtCl_6 + 2Fe \rightarrow Pt + 2Fe^{+2} + 6Cl^-. \qquad (5.43)$$

В последнее время со стороны промышленности растет спрос на металлы высокой чистоты. В частности, для ряда отраслей техники требуется серебро с содержанием 99,999 и даже 99,9999 %.

Серебро высокой чистоты получают электролизом в три цикла. Электролит содержит 120…150 г/л Ag и около 1 % свободной HNO_3. Электролиз ведут в небольших ваннах из винипласта (фарфора, алунда). Плотность тока в первом цикле электролиза 400 А/м^2, во втором и третьем 250…300 А/м^2, рис. 5.8.

Электролит для первого цикла готовят растворением металла чистотой 99,99 %. В качестве анодов берут аффинированное серебро той же чистоты. Катодное серебро первого цикла плавят в специальной печи в тиглях из чистого графита. Оно служит для приготовления

анодов и электролита второго цикла. Электролит для второго цикла приготовляют растворением полученного серебра в разбавленной 1:1 химически чистой HNO_3. Полученный раствор упаривают до содержания серебра 1200…1300 г/л и охлаждают. Выпавшие кристаллы отделяют от маточного раствора, загружают в серебряный сосуд и прокаливают при 300 °С. Расплав сливают в воду, перемешивают и дают отстояться. Раствор фильтруют и заливают в электролизные ванны.

В качестве анодов второго цикла берут серебро, полученное в первом цикле. Аноды и раствор для третьего цикла готовят из серебра второго цикла. Полученный в третьем цикле катодный осадок переплавляют в тиглях из чистого графита, как правило, в индукционных тигельных печах. Серебро высокой чистоты получают в специальном помещении, тщательно очищенное от пыли и газов - «чистая комната». Все оборудование изготовляют из винипласта, фарфора, серебра. В качестве реактивов применяют химически чистую азотную кислоту и воду, подвергнутую двукратной перегонке (бидистилят).

Электрохимическое рафинирование золота. Аффинаж золота электролизом позволяет получать металл высокой чистоты. Аноды отливают из рафинируемого сплава, содержащего в качестве примесей серебро, платиновые металлы и некоторые неблагородные метал-

лы. Электролитом служит водный раствор золотохлористоводородной кислоты с добавкой соляной кислоты.

Схематически процесс можно представить следующим образом

$$\overset{\text{катод}}{Au}\ \Big|\ HAuCl_4,\ HCl,\ H_2O,\ \text{примеси}\ \Big|\ \overset{\text{анод}}{Au\ \text{с примесями}}$$

Золотохлористоводородная кислота является сильной и полностью диссоциирует на ионы

$$HAuCl_4 \leftrightarrow H^+ + AuCl_4^-. \quad (5.44)$$

В свою очередь, анионы $AuCl_4^-$ частично диссоциируют с образованием катионов Au^{+3}

$$AuCl_4^- \leftrightarrow Au^{+3} + 4Cl^-. \quad (5.45)$$

Однако константа диссоциации $K_д$ этого комплекса очень мала ($K_д$=$5\cdot10^{-22}$), т. е. равновесие реакции смещено влево.

В водном растворе ионы $AuCl_4^-$ могут подвергаться гидролизу

$$AuCl_4^- + H_2O \leftrightarrow [AuCl_3](OH)^- + H^+ + Cl^-, \quad (5.46)$$

но в кислом растворе гидролиз практически не идет.

Таким образом, можно считать, что золото в электролите находится в форме аниона $AuCl_4^-$.

Основной катодный процесс при электролитическом рафинировании золота представляет собой восстановление анионов $AuCl_4^-$ до металлического золота

$$AuCl_4^- + 3\overline{e} \rightarrow Au + 4Cl^-. \quad (5.47)$$

Стандартный потенциал этого процесса равен +0,99 В, поэтому конкурирующий с ним процесс восстановления водорода практически исключен.

На аноде происходит растворение рафинируемого сплава с переходом золота в раствор

$$Au + 4Cl^- - 3\overline{e} \rightarrow AuCl_4^-. \quad (5.48)$$

Так как стандартные потенциалы хлора и кислорода значительно электроположительное, чем потенциал золота то выделение их на аноде в нормальных условиях электролиза невозможно.

$$2Cl^- - 2\bar{e} \rightarrow Cl_{2(газ)}; \qquad E^0 = +1,36 \text{ В}, \qquad (5.49)$$

$$2H_2O - 4\bar{e} \rightarrow 4H^+ + O_{2(газ)}; \qquad E^0 = +1,23 \text{ В}, \qquad (5.50)$$

Однако характерная и весьма важная особенность анодного поведения золота - его склонность к пассивированию. При переходе золота в пассивное состояние растворение анода прекращается, потенциал его смещается в положительную сторону и достигает такой величины, при которой становится возможным выделение газообразного хлора.

Явление пассивирования крайне нежелательно: на аноде вместо полезного процесса растворения золота происходит вредный процесс - окисление ионов хлора, что приводит к обеднению электролита золотом и ухудшению атмосферы в цехе. Во избежание пассивирования анода и выделения на нем хлора необходимо иметь достаточно высокую кислотность и температуру электролита. При этом, чем выше анодная плотность тока, тем больше должно быть в электролите соляной кислоты и тем выше должна быть его температура. Повышение концентрации соляной кислоты и температуры, помимо устранения пассивации золота, ведет к увеличению электропроводности электролита и, следовательно, к уменьшению расхода электроэнергии. Другой, весьма существенной особенностью электролиза золота является то, что при растворении анода золото переходит в раствор не только в виде аниона $AuCl_4^-$, но и в виде аниона $AuCl_2^-$

$$Au + 2Cl^- - \bar{e} \rightarrow AuCl_2^-; \qquad E^0 = +1,11 \text{ В}. \qquad (5.51)$$

Но так как электрохимический эквивалент одновалентного золота больше, чем трехвалентного, то анодный выход по току в расчете на трехвалентное золото оказывается выше 100 %.

Подобно тому, как это происходит в известном процессе электролиза меди, между анионами $AuCl_4^-$ и $AuCl_2^-$ устанавливается равновесие

$$3AuCl_2^- \rightarrow AuCl_4^- + 2Au + 2Cl^-, \tag{5.52}$$

$$3Au^+ \rightarrow 2Au + Au^{+3}. \tag{5.53}$$

Однако константа равновесия этой реакции в отличие от константы равновесия аналогичной реакции между ионами Cu^{+2} и Cu^+ имеет значительно меньшую величину. Поэтому концентрация анионов $AuCl_2^-$ в электролите довольно значительна и вполне соизмерима с концентрацией анионов $AuCl_4^-$. Это приводит к тому, что на катоде существенное развитие получает процесс восстановления $AuCl_2^-$ вследствие чего катодный выход по току в расчете на трехвалентное золото также превышает 100 %

$$AuCl_2^- + \overline{e} \rightarrow Au + 2Cl^-. \tag{5.54}$$

В реальных условиях электрохимического рафинирования концентрация образующихся на аноде анионов $AuCl_2^-$ превышает равновесную величину, вследствие чего равновесие приведенной выше реакции диспропорционирования смещается вправо и часть золота в виде тонкого порошка выпадает в анодный шлам. Извлечение золота из шлама требует дополнительных операций, поэтому необходимо предотвратить образование порошкового золота. Практикой установлено, что переход золота в шлам уменьшается с повышением плотности тока.

И, наконец, третьей характерной особенностью электрохимического рафинирования золота является то, что его обычно проводят при переменном асимметричном токе (процесс Вольвилля). Для этого последовательно с генератором постоянного тока включают генератор переменного тока с ЭДС, немного превышающей ЭДС постоянного тока.

Необходимость применения асимметричного тока вызвана специфическим поведением серебра при растворении анодного сплава. Будучи значительно отрицательнее золота, серебро легко окисляется на аноде, образуя нерастворимый хлорид серебра

$$Ag + Cl^- - \overline{e} \rightarrow AgCl; \qquad E^0 = +0,22\ В. \tag{5.55}$$

Если процесс электролиза вести с применением постоянного тока, хлористое серебро покроет анод толстой коркой, вследствие чего прекратится растворение золота и на аноде начнет выделяться газообразный хлор. Применение асимметричного тока позволяет избежать этих трудностей. При использовании асимметрического тока на аноде чередуются полупериоды положительного знака с более короткими полупериодами отрицательного знака. При анодной поляризации происходит растворение сплава и образование пленки хлористого серебра.

Во время катодной поляризации пленка AgCl теряет сцепление с анодом и падает на дно ванны, переходя в анодный шлам. Причина этого явления заключается, повидимому, как в частичном восстановлении хлористого серебра до металла (в местах соприкосновения с анодом), так и в быстром и значительном изменении межфазного поверхностного натяжения на поверхности анода, происходящем при изменении поляризации.

Применяя асимметричный ток, можно вести электролиз сплавов, содержащих до 20 % Ag. При этом отношение напряжения переменного тока к напряжению постоянного тока ($U_{пер}$:$U_{пост}$.) должно быть тем больше, чем больше содержание серебра в анодах.

Если содержание серебра в анодах невелико (менее 6 %), то электролиз золота можно вести, применяя обычный постоянный ток. В этом случае хлористое серебро легко падает в анодный шлам, не образуя прочной пленки.

Кроме серебра в золотых анодах присутствуют медь, свинец, висмут, теллур, железо, олово, мышьяк, сурьма, платина и палладий. Механизм растворения такого многокомпонентного сплава сложен.

Медь, значительно более электроотрицательная, чем золото, переходит в раствор, и ее накопление в электролите, после известного предела, создает опасность совместного разряда меди и золота. Поэтому при большом содержании меди в анодах (свыше 2 %) необходимо менять электролит. Допустимое содержание меди в электролите составляет 90 г/л.

Еще более электроотрицателен свинец. Растворяясь на аноде в первую очередь, он остается в электролите в концентрациях, опреде-

ляемых растворимостью $PbCl_2$. При насыщении электролита хлоридом свинца на аноде может образоваться пленка твердой соли $PbCl_2$, которая будет отлагаться совместно с хлоридом серебра, вызывая пассивирование анода. Если содержание серебра и свинца в сумме не превышает 13 %, аноды не пассивируются.

Висмут, как и свинец, легко растворяется на аноде и содержание его в сплаве до 0,3 % не вызывает затруднений. При совместном присутствии в золотом сплаве 0,6 % Bi; 0,9 % Pb и 12 % Ag анод пассивируется плотной пленкой, которая образуется из солей этих металлов. В присутствии серы небольшие количества свинца и висмута вызывают частичную или даже полную пассивацию анода. Так, установлено, что сплавы, в которых присутствует 3,6…10,1 % Pb и 2,16…6,87 % S, при электрохимическом растворении покрываются плотной пленкой сернистых соединений, сильно затрудняющей растворение. Сплавы с13 % Pb, ~3 % Bi, ~12 % S совсем нерастворимы под током.

При содержании в сплавах сульфидов свинца и висмута рекомендуется предварительно окислить сплав, добавляя марганцевокислый калий в расплавленный металл в количестве, в 3…5 раз превышающем теоретически необходимое для реакции окисления серы. При плавке в качестве покровного флюса добавляют соду.

Теллур растворяется на аноде и накапливается в электролите. При значительном содержании теллура в электролите ухудшается качество катодных осадков.

Вредной примесью при электролизе является железо. Переходя в раствор в виде ионов Fe^{+2}, оно восстанавливает из электролита золото и повышает его содержание в шламе.

Олово, мышьяк и сурьма, находясь в сплаве в небольших количествах (до 0,05 %), хорошо растворяются и затруднений не вызывают.

Платина и палладий растворяются на аноде, образуя платинохлористоводородную кислоту и хлористый палладий. Так как стандартные потенциалы этих металлов близки к стандартному потенциалу золота

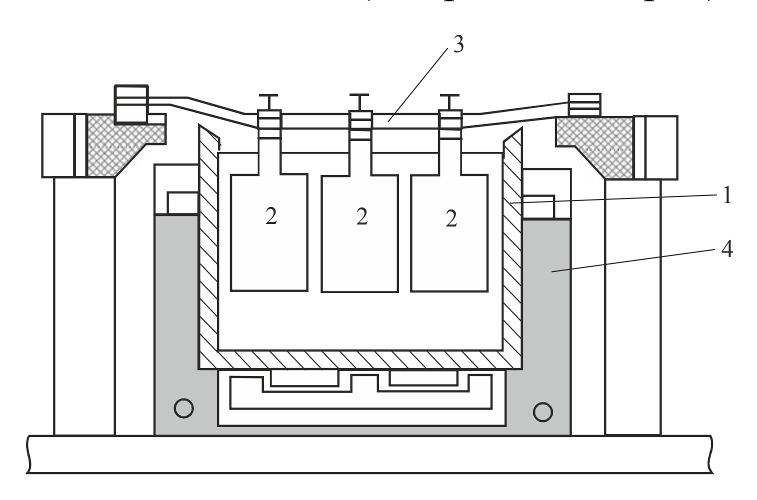
$$PtCl_6^{-2} + 4\bar{e} \rightarrow 6Cl^- + Pt; \qquad E^0 = +0,73\ В; \qquad (5.56)$$

$$Pd^{+2} + 2\bar{e} \rightarrow Pd; \qquad E^0 = +0,99\ В, \qquad (5.57)$$

то при чрезмерном накоплении в растворе их осаждение может начаться на катоде совместно с золотом. Предельно допустимая концентрация платины в электролите составляет 50 г/л, палладия 15 г/л.

Рутений, родий, осмий и иридий (если они присутствуют в анодах) полностью переходят в шлам.

Электролиз золота ведут в небольших ваннах из фарфора или винипласта вместимостью 20…65 л. В отечественной практике применяют фарфоровые ванны вместимостью 25л. В качестве катодов используют золотую жесть толщиной 0,1…0,25 мм, изготовляемую прокаткой чистого электролитного золота. Для придания катодам жесткости их подвергают рифлению на специальном прессе. В ванны (рис. 5.9) подвешивают 18 катодов на шести штангах (по три катода в ряд) и 15 анодов на пяти штангах (по три анода в ряд).



1 – фарфоровый корпус; 2 – аноды; 3 – штанга для подвески анодов; 4 – водяная баня

Рисунок 5.9 – Ванна для электролиза золота

Масса одного анода составляет примерно 2 кг. Аноды подвешивают к штангам с помощью золотых ленточек, вплавленных в металл при отливке анодов. Для поддержания необходимой температуры электролита ванна устанавливается в водяной бане. Электролит перемешивается сжатым воздухом, подаваемым в ванну по стеклянным трубкам. Так как при электролизе выделяется хлор, ванны помещают

в специальном вытяжном шкафу. Ток подводят снаружи шкафа по медным шинам, а внутри - серебряным как более стойким в атмосфере хлора материалом. Из серебра же делают штанги для подвески электродов.

Электролит содержит 70…200 г/л Au и 40…100 г/л HCl. Температура электролита 50…60 °С. Электролиз ведут асимметрическим током плотностью 600…1500 А/м^2. Сила переменного тока обычно на 10 % выше, чем постоянного. Напряжение на ванне 0,5…1,0 В. Золото осаждается на катоде в виде плотного блестящего осадка. Катоды разгружают 3…4 раза в сутки в зависимости от плотности тока.

Катодное золото промывают горячей водой, очищают щетками, обрабатывают соляной кислотой или аммиаком (для растворения случайно приставших частиц хлорида серебра), снова промывают водой, сушат и плавят в индукционной печи в слитки. Чистота катодного золота 99,98…99,99 %. Основными примесями в нем являются серебро, медь и железо.

Анодный шлам выгружают из ванн и отмывают водой от электролита. Промывные воды используют для доливки ванн. Шлам загружают в сетчатый серебряный барабан, помещенный в наполненную водой ванну. При вращении барабана хлорид серебра через отверстия смывается в ванну, а более крупные частицы золотого анодного скрапа и дендриты катодного золота остаются в барабане. Золотые остатки сушат и возвращают в плавку на аноды. Хлористое серебро восстанавливают железным скрапом или порошком в солянокислой среде, промывают водой и плавят в аноды для серебряного электролиза.

Выход анодного скрапа при электролизе золота зависит от чистоты анодов и колеблется от 10 до 20 % от массы исходных анодов. Так же, как и шлам, остатки анодов отмывают в сетчатом барабане от хлорида серебра и электролита, сушат и плавят в аноды.

В процессе электролиза электролит обогащается примесями и обедняется по золоту. При работе на грязном электролите возможно загрязнение катодных осадков вследствие осаждения примесей. Помимо этого, при загрязнении электролита на катоде начинается рост дендритов, что приводит к замыканию электродов, а на аноде - кри-

сталлизация солей, ведущая к пассивации анодов. Электролит не годен к дальнейшему использованию, если концентрация золота в нем ниже 100 г/л, а концентрация примесей выше следующих пределов, г/л: 90 - Cu; 50 - Pt; 15 - Pd; 1,5 - Pb; 4 - Te; 2 - Fe.

Для переработки отработанный электролит заливают в специальные ванны, где электролизом с нерастворимыми анодами из него извлекают большую часть золота. Катодами служат тонкие золотые пластины, аноды изготавливают из графита. Процесс ведут, применяя постоянный ток плотностью 200…500 А/м^2. Из полученного раствора хлористым аммонием осаждают платину и палладий

$$H_2\left[PtCl_6\right]+2NH_4Cl\leftrightarrow\left(NH_4\right)_2\left[PtCl_6\right]+2HCl; \quad (5.58)$$

$$H_2\left[PdCl_6\right]+2NH_4Cl\leftrightarrow\left(NH_4\right)_2\left[PdCl_6\right]+2HCl; \quad (5.59)$$

а затем с помощью раствора хлористого железа осаждают остатки золота. Медь цементируют железом. Возможны и другие методы переработки отработанного электролита, в частности с применением ионообменных смол.

Свежий электролит готовят электрохимическим растворением относительно чистых сплавов золота, получаемых чаще всего в результате обработки анодного шлама серебряного электролиза. Растворение ведут в специальных ваннах круглой формы, снабженных диафрагмами из пористого фарфора, глины или ионообменной пленки. В диафрагму завешивают 6…8 анодов и заливают соляную кислоту плотностью 1190 кг/м^3 разбавленную водой в отношении 3:1. По обе стороны от диафрагмы подвешивают катоды - тонкие пластины из золота или графита. В катодное пространство заливают более разбавленную (1:3) соляную кислоту. При пропускании постоянного тока на аноде растворяется золото, на катоде - восстанавливается водород. Суммарная реакция выражается следующим уравнением

$$2Au+6H^{+}+8Cl^{-}=2AuCl_4^{-}+3H_2. \quad (5.60)$$

Процесс ведут с помощью постоянного тока плотностью 800…2000 А/м^2. Напряжение на ванне для диафрагмы из ионообменной пленки составляет до 4 В, для диафрагмы из глины - до 14 В.

Температура электролита 60…90 °С. Полученный раствор содержит 200…300 г/л Au и 45…80 г/л соляной кислоты. Его разбавляют водой и заливают в ванны основного электролиза. Свежий электролит можно также готовить растворением катодного золота в соляной кислоте при пропускании газообразного хлора.

Достоинством процесса электролитического рафинирования золота является не только возможность получения высокочистого металла, удовлетворяющего требованиям современной техники, но и попутное извлечение платиновых металлов, теряемых при аффинаже хлорированием. В ЮАР электролитическому рафинированию подвергают часть золота, прошедшего аффинаж хлорированием. При этом на электролиз предпочтительнее направлять те партии золота, в которых содержатся платиновые металлы. На рис. 5.10 представлена описанная выше технологическая схема электролитического разделения серебряно-золотого сплава с содержанием золота в нем менее 30 % методом двойного электролиза.

Кислотные методы аффинажа применяют при обработке сплавов благородных металлов различными кислотами, причем примеси и один из благородных металлов переходят в раствор, а второй остается в нерастворимом остатке.

Способ очистки при помощи азотной кислоты основан на избирательном растворении серебра. Для полного разделения металлов необходимо, чтобы содержание серебра в сплаве по меньшей мере в два (а лучше в три) раза превышало содержание золота. При этом условии обработка сплава горячей азотной кислотой позволяет нацело перевести серебро в раствор, а золото оставить в нерастворимом остатке. Такие примеси, как медь, свинец, платина и палладий, также переходят в раствор. Если в сплаве присутствует олово, сурьма или мышьяк, то его следует предварительно переплавить с селитрой или подвергнуть купелированию для отделения этих элементов.

Перешедшее в раствор серебро осаждают в виде хлорида, восстанавливают металлическим железом или цинком и переплавляют в слитки. Золотой остаток промывают, сушат и плавят в слитки чистотой до 99,8 %.

Вместо азотной кислоты для растворения сплавов можно использовать концентрированную серную кислоту (способ д'Арсе). Как и в предыдущем методе, количество серебра в исходном сплаве должно быть примерно втрое больше золота, а меди не более 7,5 %. Иначе разварка сплава затрудняется, так как на его поверхности отлагается сульфат меди, мало растворимый в концентрированной серной кислоте.

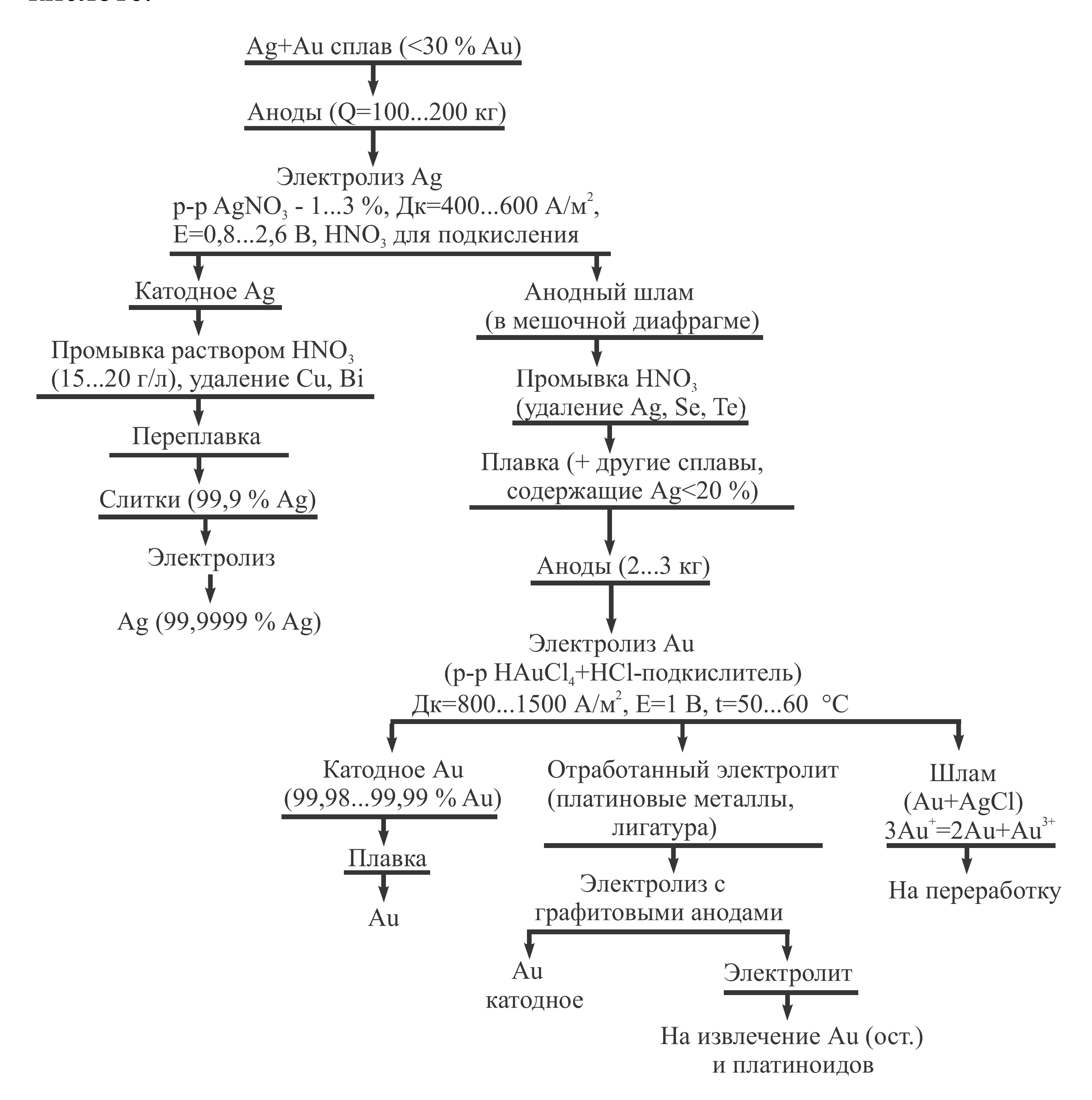


Рисунок 5.10 – Технология электролитического разделения серебряно-золотого сплава

Гранулированный или отлитый в тонкие пластины сплав загружают в чугунные котлы и заливают концентрированной серной кислотой. При нагревании серебро, медь и другие неблагородные металлы переходят в раствор

$$2Ag + 2H_2SO_4 = Ag_2SO_4 + 2H_2O + SO_2; \quad (5.61)$$

$$Cu + 2H_2SO_4 = Cu_2SO_4 + 2H_2O + SO_2. \quad (5.62)$$

Золото остается в нерастворимом остатке.

По окончании процесса сернокислый раствор сливают, а оставшийся золотой осадок для окончательной очистки обрабатывают новой порцией концентрированной серной кислоты.

Полученное в результате этих операций золото промывают, сушат и переплавляют в слитки 99,6…99,9 %. Из сернокислого раствора, содержащего серебро, медь и небольшое количество других металлов, с помощью металлической меди при нагревании осаждают серебро.

В некоторых случаях для использования свободной серной кислоты из горячих растворов охлаждением выкристаллизовывают сернокислое серебро. Маточный раствор сливают и, добавив свежую кислоту, применяют для разваривания новой порции сплава. Кристаллытсернокислого серебра растворяют в горячей воде и восстанавливают железом. Восстановленное серебро тщательно промывают горячей водой, сушат и плавят в слитки 98,0…99,0 % Ag.

Способ очистки при помощи царской водки применим лишь к сплавам, содержащим небольшое количество серебра. Подлежащий очистке гранулированный сплав обрабатывают при нагревании царской водкой. Золото переходит в раствор, образуя золотохлористоводородную кислоту, а серебро в форме хлорида остается в нерастворимом остатке. Из осадка хлористого серебра получают металлическое серебро, пользуясь каким-либо рассмотренным выше способом.

Золотосодержащий раствор сливают, выпаривают досуха для удаления азотной кислоты, соли растворяют в воде, полученный раствор отфильтровывают и с помощью восстановителей (например, щавелевой кислоты или железного купороса) восстанавливают из него

металлическое золото. После промывки золото сплавляют в слитки 99,8…99,9 % Au.

Кислотные методы аффинажа громоздки, дороги и не позволяют получать благородные металлы той степени чистоты, которая необходима для современной промышленности. Из-за этих недостатков кислотные методы в настоящее время применяются ограниченно. Иногда их используют для предварительного разделения благородных металлов перед окончательным аффинажем их электрохимическим методом.

5.3.2 Аффинаж металлов платиновой группы

Концентраты платиновых металлов, полученные непосредственно из коренных руд или после переработки анодных шламов, и шлиховую платину из россыпных руд передают на аффинажные заводы для получения металлов платиновой группы (МПГ).

Сегодня платина не только драгоценный металл, но – что значительно важнее – один из важных материалов технической революции. Один из организаторов советской платиновой промышленности, профессор Орест Евгеньевич Звягинцев, сравнивал значение платины со значением соли при приготовлении пищи – нужно немного, но без нее не приготовить обеда.

Первое практическое применение этому металлу уже в середине XVIII в. нашли фальшивомонетчики. В то время платина ценилась в два раза ниже, чем серебро. А плотность ее велика – около 21500 кг/м^3 и с золотом и серебром она хорошо сплавляется. Пользуясь этим, стали подмешивать платину к золоту и серебру, сначала в украшениях, а затем и в монетах.

Технологические схемы аффинажа платиновых металлов насчитывают десятки взаимосвязанных операций с многочисленными оборотами растворов и полупродуктов, с постепенным выделением тех соединений, из которых непосредственно можно получить очищенные платиновые металлы.

Сырьем для получения платиновых металлов служат: шлиховая платина, извлекаемая при разработке и обогащении россыпей, концентраты, выделяемые в результате обогащения и гидрометал-

лургической обработки анодных шламов электролиза никеля и меди, лом вторичных платиновых металлов и др.

Шлиховая платина – это смесь зерен самородной платины, представляющая собой сплав платиновых металлов с железом, медью, никелем и другими элементами. Для шлиховой платины характерен следующий состав, %: до 85…90 Pt; 1…3 Ir; <1 Rh и Ru; до 15 Fe.

Обогащенные анодные шламы содержат, %

Элемент	Кол-во	Элемент	Кол-во	Элемент	Кол-во	Элемент	Кол-во
Pt	15…20	Te	1,5…2,5	Au	1,5…2,0	S	2,0…5,0
Pd	35…45	Ni	0,6…2,5	Se	1,0…1,67	Ag	8…10
Rh	0,4…0.6	Cu	0,7…2,5	Fe	1,5…4,0	Ru	0,08…0,15
Ir	0,04…0,08						

Шлиховую платину вследствие высокого содержания в ней платины и относительно малого количества загрязняющих элементов - серы и цветных металлов - перерабатывают по относительно простой схеме. Основными операциями являются растворение, доводка растворов и избирательное осаждение платиновых металлов.

Первый этап переработки шлиховой платины - ее растворение в царской водке, которую готовят смешением соляной кислоты (плотность 1120 кг/м^3) и азотной (плотность 1580 кг/м^3) в объемном отношении 3:1. Вследствие высокой плотности шлиховой платины и быстрого оседания ее на дно реактора растворение осуществляют в чане с набором тарелок или при интенсивном перемешивании с помощью механических мешалок.

Вначале шлихи растворяют без подогрева, так как в первое время реакция растворения протекает весьма энергично, а затем (через 4…5 час) подогревают до 110…120 °С, что ускоряет процесс растворения, который заканчивается примерно через сутки. Растворение платины идет по реакции

$$3Pt + 4HNO_3 + 18HCl = 3H_2\left[PtCl_6\right] + 4NO + 8H_2O. \qquad (5.63)$$

В раствор переходит свыше 99 % платины. Количество нерастворимого остатка обычно находится в пределах 4…6 % посту-

пающей на растворение массы шлиховой платины. В этом остатке содержится до 10 % платины.

Для избирательного осаждения платины, которая находится в виде нерастворимого хлорплатината аммония $(NH4)_2[PtCl_6]$, необходимо вначале перевести иридий (IV) и палладий (IV), соответственно, в иридий (III) и палладий (III), иначе при осаждении платины хлористым аммонием иридий (IV) и палладий (IV) также выпадут в осадок в виде труднорастворимых соединений $(NH_4)_2[PdCl_6]$ и $(NH_4)_2[IrCl_6]$, загрязняющих платиновый осадок.

Раствор обрабатывают последовательно 5; 12,5 и 25 % раствором хлористого аммония. При этом платина выпадает в осадок в виде хлорплатината:

$$H_2[PtCl_6] + 2NH_4Cl = (NH_4)_2[PtCl_6] + 2HCl. \quad (5.64)$$

Полученный хлорплатинат отфильтровывают и промывают на фильтре 5 % раствором хлористого аммония. Осадок хлорплатината прокаливают в муфельных электропечах в течении 10…12 час. с постепенным повышением температуры до 1000 °С. При этом образуется губчатая платина, содержащая примеси других металлов. Поэтому ее измельчают, повторно растворяют в царской водке и осаждают в виде хлорплатината аммония.

Очищенная платиновая губка имеет светло-серый цвет с металлическим блеском: при ударе она не должна рассыпаясь в порошок. Платину изготовляют в виде прямоугольных слитков длиной 100±3 мм, шириной 65±2 мм. Масса слитка должна быть не более 5,5 кг. Допускается по согласованию изготовителя с потребителем изготовление слитков платины другого размера и массы. Поверхность слитков должна быть чистой и обработанной резанием или шлифовкой.

Согласно требованиям ГОСТ 12341-81 допускается выпуск платины следующих марок: ПлА-0 с содержанием платины 99,98 %; ПлА-1 с содержанием 99,95 % и ПлА-2 с содержанием 99,90 %.

Разделение платиновых металлов и получение их в чистом виде очень сложно вследствие большого сходства их химические свойств; это требует большой затраты труда, времени, дорогих реактивов. Для

получения чистой Pt исходные материалы - самородную платину, платиновые шлихи (тяжелые остатки от промывки платиноносных песков), лом (негодные для употребления изделия из Pt и ее сплавов) обрабатывают царской водкой при подогреве. В раствор переходят: Pt, Pd, частично Rh, Ir в виде комплексных соединений $H_2[PtCl_6]$, $H_2[PdCl_4]$, $H_3[RhCl_6]$ и $H_2[IrCl_6]$, а также Fe и Cu в виде $FeCl_3$ и $CuCl_2$. Нерастворимый в царской водке остаток состоит из осмистого иридия, хромистого железняка ($FeCrO_2$), кварца и других минералов.

Из раствора осаждают Pt в виде $(NH_4)_2[PtCl_6]$ хлористым аммонием. Но чтобы в осадок вместе с Pt не выпал Ir в виде аналогичного нерастворимого соединения $(NH_4)_2[IrCl_6]$ (остальные платиновые металлы NH_4Cl не осаждает), предварительно восстанавливают Ir^{+4} до Ir^{+3} (например, прибавлением сахара $C_{12}H_{22}O_{11}$ по способу И.И. Черняева). Соединение $(NH_4)_3[IrCl_6]$ растворимо и не загрязняет осадка.

Хлорплатинат аммония отфильтровывают, промывают концентрированным раствором NH_4Cl (в котором осадок практически не растворим), высушивают и прокаливают. Полученную губчатую платину спрессовывают, а затем оплавляют в кислородно-водородном пламени или в электрической высокочастотной печи. Из фильтрата, оставшегося после осаждения $(NH_4)_2[PtCl_6]$, и из осмистого иридия извлекают прочие платиновые металлы путем сложных химические операций. В частности, для перевода в растворимое состояние нерастворимых в царской водке платиновых металлов и осмистого иридия используют спекание с пероксидами BaO_2 или Na_2O_2. Применяют также хлорирование - нагревание смеси Pt-концентратов с NaCl и NaOH в струе хлора.

В результате аффинажа получают трудно растворимые комплексные соединения: гексахлорорутенат аммония $(NH_4)_3[RuCl_6]$, дихлорид тетрамминдиоксоосмия $[OsO_2(NH_3)_4]Cl_2$, хлорпентамминдихлорид родия $[Rh(NH_3)_5Cl]Cl_2$, гексахлороиридат аммония $(NH_4)_2[IrCl_6]$ и дихлордиаммин палладия $[Pd(NH_3)_2]Cl_2$.

Губчатые платиновые металлы сплавляют в вакуумной электрической печи высокой частоты. Применяют и других способы аффинажа, в частности, основанные на использовании ионитов.

Первичную губку платиновую и иридиевую - очищают повторным растворением в царской водке с последующим осаждением в виде аммонийных солей соответствующих хлорметаллических кислот. После осаждения платины и иридия раствор подкисляют серной кислотой и цементируют из него палладий, родий и рутений железом или цинком.

Палладий выделяют из растворов H_2PdCl_4 действием аммиака и затем соляной кислотой и затем осадок дихлордиаммин палладия $[Pd(NH_3)_2]Cl_2$ прокаливают в токе водорода с получением палладиевой губки

$$\left[Pd\left(NH_3\right)_2\right]Cl_2 + H_2\uparrow = Pd + 2NH_3 + 2HCl. \qquad (5.65)$$

Родий можно выделить по способу В.В. Лебединского, когда раствор нейтрализуют щелочью и содой, а затем обрабатывают азотнокислым натрием

$$H_3RhCl_6 + 6NaNO_2 = Na_3Rh\left(NO_2\right)_6 + 3HCl + 3NaCl. \qquad (5.66)$$

Родий переходит в раствор, который отфильтровывают от гидратов и основных солей тяжелых металлов. Фильтрат, подкисленный уксусной кислотой, обрабатывают хлористым аммонием; при этом родий выделяется в виде кристаллического осадка

$$Na_3Rh\left(NO_2\right)_6 + 3NH_4Cl = \left(NH_4\right)3Rh\left(NO_2\right)_6\downarrow + \ 3NaCl. \qquad (5.67)$$

Аммонийную соль гексанитрита родия обрабатывают водным раствором едкого натрия. При последующем добавлении аммиака и хлористого аммония выпадает кристаллический осадок триамминнитрита родия, который при нагревании в атмосфере водорода при 900°С превращается в губчатый родий.

Осмий извлекается из нерастворимого остатка первичной обработки сырья царской водкой. Этот остаток спекают с BaO_2, измельченный спек обрабатывают смесью соляной и азотной кислоты. Тетраоксид осмия при этом перегоняется и улавливается из паров раствором едкого натра в виде Na_2OsO_4. Раствор обрабатывают гипосульфитом для восстановления шестивалентного осмия, а затем хло-

ристым аммонием. Осмий выпадает в осадок в виде $[OsO_2(NH_3)_4]Cl_2$, последний промывают, высушивают и прокаливают в атмосфере водорода, получая в итоге осмиевую губку

$$\left[OsO_2\left(NH_3\right)_4\right]Cl_2 + 3H_2 \uparrow = Os + 2H_2O + 4NH_3 + 2HCl. \qquad (5.68)$$

5.4 Современные методы плавки и литья драгоценных металлов

В связи с бурным развитием электротехники, электроники, радиотехники, химии резко возросло потребление благородных металлов для промышленных изделий.

Актуальнее стали вопросы разработки технологических процессов, новых материалов с использованием драгоценных металлов, экономии и рационального их использования, повышения качества изделий из них [53].

Плавильным и литейным агрегатам по производству драгоценных металлов и сплавов присущи, с одной стороны, практически все основные черты и закономерности, характерные для пирометаллургического производства других металлов и сплавов, а с другой - особые черты и закономерности, характерные лишь для пирометаллургии драгоценных металлов и сплавов, а именно:

- значимость и незаменимость драгоценных металлов в ряде сфер общего и специального назначения для удовлетворения непрерывного возрастающих нужд технического прогресса;
- повышенная и высокая термохимическая стойкость к воздействию многих элементов и их соединений, входящих в состав огнеупоров и флюсов;
- малотоннажность, доходящая до миниатюризации пирометаллургических и других производств.

Благородные металлы обладают довольно широким диапазоном относительно высоких температур плавления от 960,5 до 3050 °С, плотностей от 10500 до 22650 кг/м^3, большой растворимостью в них водорода, кислорода и другими специфическими свойствами, от которых зависит выбор тех или иных способов плавки и литья. Вследствие небольших масс получаемых слитков (от нескольких грамм до нескольких десятков килограмм) технологию плавки и литья драгоценных металлов можно отнести к области микрометаллургии. Современные требования, предъявляемые к качеству деформированных

профилей из драгоценных металлов (ДМ) и их сплавов, определяют необходимость качественного заготовительного литья. Одними из наиболее эффективных, в условиях мелкосерийного производства профилей из ДМ, являются метод вертикального непрерывного литья заготовок [54, 55]. Многофункциональные установки вертикального непрерывного литья (УВНЛ) хорошо зарекомендовали себя на отечественных предприятиях, выпускающих продукцию из ДМ. Использование такого оборудования существенно повышает выход годного готовой продукции, снижает потери ДМ и себестоимость изделий [56].

Металлографическими исследованиями серебряных сплавов установлено [57, 58], что металл профилей, отлитых на установке вертикального непрерывного литья, является плотным, без пор и инородных включений. Диоксида меди в медьсодержащих сплавах не обнаружено. Морфология структурных составляющих сплавов в непрерывнолитых заготовках отличается от заготовок, разлитых в металлические кокили наполнением, дисперсностью выделений и их ориентацией в соответствии с направленным фронтом кристаллизации при непрерывном литье (рис. 5.11). Различий в фазовом составе изучаемых сплавов, отлитых в металлические кокили или на УВНЛ, не обнаружено. Макро- и микроструктура сплавов в непрерывнолитых заготовках характеризуются технологически благоприятной морфологией структурных составляющих для дальнейшей обработки давлением. Результаты металлографических исследований подтверждаются результатами испытаний механических свойств серебряных сплавов.

Холодная и горячая обработки давлением непрерывнолитых заготовок из серебра и его сплавов имеют значительные преимущества перед заготовками, отлитыми наполнительным литьем в металлические кокили. В результате использования заготовок, полученных методом непрерывного литья, улучшается качество готовой продукции, существенно увеличивается выход годного, снижаются потери драгоценных металлов [55]. Кроме того, использование метода непрерывного литья заготовок из драгоценных металлов и их сплавов позволяет сократить маршруты по переделу обработки давлением, уменьшить количество промежуточных операций термических обработок. Все это в целом положительно влияет на технологические и экономические показатели производства. Кроме того, использование малогабаритных и много функциональных установок непрерывного литья позволяет сделать технологический процесс производства заготовок из драгоценных металлов и их сплавов более простым и экологически благоприятным.

В настоящее время широкое применение во многих областях промышленности нашли серебряные припои. Они выпускаются в виде проволоки, гранул и полосы, используются для пайки драгоценных металлов (сплавов), меди, сплавов меди (латуни и бронзы), никеля (ковар, нейзильбер) и др. [54].

Если плавка и литье золота и серебра известны с древнейших времен и, в основном, не представляют трудностей, то плавка и литье платиновых металлов и сплавов, имеют много особенностей. В первой половине прошлого века изделия из платины изготавливали методом порошковой металлургии, разработанным впервые в России. Следующим этапом в металлургии платины явилась плавка платины водородно-кислородным пламенем в печи, сделанной из блоков обожженного известняка. С изобретением высокочастотной индукционной печи типа «Аякс» фирма «Джонсон Маттей и К°» (Англия, 1920 г.) впервые использовала ее для плавки платины. Тигель для печи изготовляли из очищенного оксида циркона (песок); компания тигля составляла до 50 плавок платины с единичной массой плавки порядка 3 кг. В настоящее время (2009 г.) масса плавки платины достигла 25…30 кг и более, стойкость отдельных тиглей доходит до

150…200 плавок, при плавке в вакууме стойкость тиглей резко снижается до 40…50 плавок, рис. 5.12.

В настоящее время в промышленности используется более десяти различных способов плавки и литья благородных металлов и их сплавов, но наиболее распротраненным является индукционный тигельный метод плавки с использованием процессов непрерывного литья (рис. 5.13) и различных способов литья по выплавляемым моделям.

Рисунок 5.12 – Разливка платины в слитки на медеплавильном заводе, г. Кыштым, Россия

1 – блок индукционной тигельной печи с возможностью литья в защитной атмосфере, вместимостью 20 кг по Ag; 2 – тянущая клеть; 3 – отлитая полоса серебра 99,99 %, размер по сечению 5×120 мм

Рисунок 5.13 – Установка вертикального непрерывного литья CC-3000 (Германия)

Вместе с тем перспективными для плавки платиновых металлов и сплавов являются современные высокоэффективные новые методы плавки: плазменно-дуговая, электронно-лучевая, левитационная, в которых отсутствует огнеупорный плавильный тигель и связанные с

ним проблемы неметаллических засоров, включений, загрязнения расплава платины металлами, которые восстанавливаются из оксидов находящихся в составе огнеупоров. Как отмечалось выше, плавка платиновых металлов и сплавов на их основе производится, в основном, в индукционных высокочастотных печах, обеспечивающих высокую производительность, стабильный химический состав, возможность создания простой системы защитной среды или вакуумирования. Для плавки платиновых металлов вакуум 13,3…106,4 Па является оптимальным и достаточным для получения плотных слитков. Более глубокий вакуум [$1,3 \cdot (10^{-1} \ldots 10^{-3})$ Па] необходим для плавки сплавов, в состав которых входят легко окисляющиеся элементы: вольфрам, рений, молибден, хром, цирконий и др.

Существенное влияние на качество выплавляемого металла наряду с защитной средой или вакуумом оказывает материал огнеупорных тиглей; для их изготовления используют оксиды магния, алюминия, бериллия, кремния, иттрия, циркония, кальция, тория и др., рис. 5.14.

Наиболее подходящим материалом, удовлетворяющим большинству требований является оксид магния (электроплавленый периклаз) максимальной чистоты с добавками оксидов иттрия или кальция. Качество тиглей из высокоогнеупорных оксидов зависит от

чистоты применяемых оксидов, качества их предварительной обработки (грануляция, фракционный состав и т.п.). В состав огнеупорной массы вводят добавки для улучшения спекания, получения более плотного изделия, повышения термостойкости, для уменьшения смачиваемости расплавами, предупреждения разложения в вакууме, уменьшения скорости испарения, устранения значительных усадочных явлений в процессе обжига тиглей.

Электронно-лучевая плавка (ЭЛП) является единственным высокоэффективным методом получения тугоплавких платиновых металлов высокой чистоты. Она сопровождается снижением содержания газов, неметаллических включений и примесей с высокой упругостью пара; после этой плавки наиболее высоки пластические свойства металлов.

К настоящему времени разработаны методы выращивания монокристаллов всех металлов платиновой группы вплоть до осмия, а также некоторых двойных сплавов. Чистота монокристаллов в значительной мере зависит от чистоты исходного материала. Оценку чистоты монокристаллов, кроме масс-спектрального анализа, косвенно производят по изменению величины остаточного сопротивления. Многократным зонным рафинированием получены монокристаллы с величиной остаточного сопротивления: Ru – 2500 Ом, Os – 2400 Ом, Rh – 2400 Ом. Монокристаллы ЭЛП более пластичны по сравнению с поликристаллами; так, пластичность иридия возрастает от нескольких процентов до 70…100 %. На установках электронно-лучевой зонной плавки возможно выращивание монокристаллов платиновых металлов диаметром до 40 мм. Такие монокристаллы могут быть использованы для дальнейшей обработки давлением (получения листа, проволоки).

Обработка давлением. Из восьми благородных металлов золото, серебро, платина и палладий являются наиболее пластичными металлами, обработка которых в холодном или горячем состоянии не вызывает особых затруднений. Из остальных платиновых металлов осмий и рутений наименее пластичны. Пластичность платиновых металлов в большой степени зависит от концентрации в них примесей, особенно это относится к рутению, иридию, родию.

ЛИТЕРАТУРА

1. Благородные металлы. Бредихин В.Н., Кожанов В.А., Маняк Н.А., Кушнерова Е.Ю. Донецк: ГВУЗ «ДонНТУ», 2009 - 525 с.
2. Стрижко Л.С. Металлургия золота и серебра – М.: МИСиС, -2001. - 336 с.
3. Малышев В.М., Румянцев Д.В. Золото. - М.: Металлургия. -1979. - 288 с.
4. Масленицкий И.Н., Чугаев Л.В., Борбат В.Ф., и др. Металлургия благородных металлов.– М.: Металлургия.- 1987. - 432 с.
5. Малышев В.М., Румянцев Д.В. Серебро. -М.: Металлургия. -1987. - 320 с.
6. ГОСТ 28058-89. Золото в слитках. Технические условия.
7. ГОСТ 6835-2002. Золото и сплавы на его основе. Марки.
8. ГОСТ 30649-99. Сплавы на основе благородных металлов ювелирные. Марки.
9. ГОСТ 28595-90. Серебро в слитках. Технические условия.
10. ОСТ 6836-2002. Серебро и сплавы на его основе. Марки.
11. ГОСТ 12341-81. Платина в слитках. Технические условия
12. ГОСТ 13498-79. Платина и платиновые сплавы. Марки.
13. ГОСТ 13099-67. Иридий. Марки.
14. ГОСТ 12340-81. Палладий в слитках. Технические условия.
15. ГОСТ 13462-79. Палладий и палладиевые сплавы. Марки
16. ГОСТ 13098-67. Родий. Марки.
17. ГОСТ 19738-74. Припои серебрянные. Марки
18. Металургія кольорових металів. Частина 2. Підручни. Маняк М.А., Бредихін В.М., Гольцова М.В та ін. Запоріжжя. Видавництво ЗДІА.2009. - 548 с.
19. Theoretical calculation gave the following results (The lattice parameters, densities and atomic volumes of the platinum metals. Crabtree, Robert H. Sterling Chem. Lab., Yale Univ., New Haven, CT, USA. Journal of the Less-Common Metals (1979), 64 (1), P7- P9.)
20. Котляр Ю.А., Меретков М.А., Стрижко Л.С. Металлургия благородных металлов. -М.: МИСиС. -2005. Кн. 1. -431 с., Кн. 2. -391 с.
21. Звягинцев О.Е. Аффинаж золота, серебра и металлов платиновой группы. М.: Металлургия, -1945 - 242 с. с ил.
22. Котляр Ю.А., Меретков М.А. Металлургия благородных металлов.- М.: АСМИ. - 2002- 466 с.
23. Стрижко Л.С. Металлургия золота и серебра – М.: МИСиС - 2001. -336 с.
24. Ивановский М.Д. Обогащение руд и песков благородных металлов. - М.: Наука.- 1971.-197 с.
25. Лодейщиков В.В. Извлечение золота из упорных руд и концентратов. - М.: Недра.- 1968.- 204 с.
26. Смирнов В.А., Бредихин В.Н., Шевелев А.И. Обогащение руд и отходов цветных металлов, ДонНТУ-Донецк: «Кальмиус», -2008, - 500 с.
27. Романтеев Ю.П. Металлургия благородных металлов - М.: МИСиС, -2007.- 259 с.
28. Малышев В.М., Румянцев Д.В. – Золото. М.: Металлургия. -1979. -288 с.

29. Благородные металлы. Справочник. Под ред. Савицкого Е.М. - М.: Металлургия. - 1984. - 592 с.
30. Малышев В.М., Румянцев Д.В. Серебро. -М.: Металлургия.-1987.-320 с.
31. Митрофанов С.И., Новик Р.Б., Курочкина А.В. и др. Комбинированные методы переработки окисленных и смешанных руд. М.: Недра. -1970. - 286 с.
32. Меретуков М.А. Металлургия благородных металлов. Зарубежный опыт. – М.: Машиностроение, -1991. - 289 с.
33. Борбат В.Ф. Металлургия платиновых металлов. - М.: -Металлургия, - 1977.- 258 с.
34. Ванюков А.В., Уткин Н.И. Комплексная переработка медного и никелевого сырья. Челябинск. Металлургия, -1984. - 432 с.
35. Орлов А.М., Шориков Ю.С., Синицын Н.М. Экстракция иридия из сульфатных растворов. -М.: Цветметинфррмация, -1975.- 76 с.
36. Меретуков М.А. Металлургия благородных металлов. Зарубежный опыт. – М.: Машиностроение, -1991. - 289 с.
38. Меретуков М.А.. Орлов А.М. Металлургия благородных металлов. Зарубежный опыт - М.: Металлургия, -1990, -426 с.
39. Плаксин И.Н. Металлургия благородных металлов. - М.: ГосНТИ литературы по черной и цветной металлургии. – 1943. – 410 с.
40. Бедрань Н.Г., Скоробогатова Л.М. Переработка и качество полезных ископаемых: учеб. для ВУЗов. – М.: Недра, -1986.- 272 с.
41. Справочник по обогащению руд. Т2. Основные процессы./ Гл. ред. О.С. Богданов. - М.: Недра, -1983.- 381 с.
42. Полькин С.И., Адамов Э.В. Обогащение руд цветных металлов: учеб. для ВУЗов. – М.: Недра, -1983.- 400 с.
43. Вольдман Г.М., Зеликман А.Н. Теория гидрометаллургических процессов. – М.: Металлургия, -1993. - 432 с.
44. Мейрович А.С., Меретуков М.А., Породнов В.П. Перспективные способы извлечения благородных металлов из растворов. –М.: Гиналмаззолото. - 1992. -58 с.
45. Лодейщиков В.В. Гидрометаллургия золота. - М.: Наука.–1980. –194 с.
46. Ролстен Ф. Иодитные металлы и иодиды металлов. Пер. с англ. –М.:- Металлургия, - 1968. – 375 с.
47. Ксензенко В.И., Стасиневич Д.С. Химия и технология брома, иода и их соединений. – М.: Химия, -1979. -304 с.
48. Чекушин В.С., Борбат В.Ф. Сероорганические растворители в металлургии благородных металлов.- М.: ЦНИИЭИЦМ, -1981.-44 с.
49. Масленицкий И.Н., Чугаев Л.В. Металлургия благородных металлов. – М.: Металлургия, 1972. – 368 с.
50. Плаксин И.Н. Взаимодействие сплавов и самородного золота с ртутью и цианистыми растворами. - М.: -1937. - 214 с.
51. Андронов П.М. Плавильно-литейное производство драгоценных металлов и сплавов. М., Металлургия, -1974. -320 с.
52. Огнеупоры для космоса. Справочник. Перев. с англ. М.: Металлургия.-

1967. -260 с..
52. Андронов В.П., Головин В.А. Производство полуфабрикатов из драгоценных металлов и сплавов. М., Металлургия, -1965. - 404 с.
53. Горшков И.Е. Литье слитков цветных металлов и сплавов. М.: Металлургиздат, -1962. -416 с.
53. Благородные металлы и их применение. Науч. Тр. ИФМ УНЦ АН СССР. Свердловск: Кн. изд-во. вып. 28. -1971. -360 с..
54. Кушнерова Е.Ю., Горбатенко В.П., Беленький А.В., Бредихин В.Н. Процессы структурообразования в непрерывнолитых заготовках серебряных сплавов. Металлургические процессы и оборудование, ДонНТУ, №4(14) 2008, с. 40...43.
55. Бредихин В.Н., Кожанов В.А., Кушнерова Е.Ю., Кушнеров В.Ю Влияние технологических параметров УГНЛ на качество заготовки. «Прогрессивные технологии и системы машиностроения». Международный сборник научных трудов. Выпуск 33. Донецк, 2007г., с.36...41.
56. Кушнерова Е.Ю., Кожанов В.А., Бредихин В.Н. Процесс формирования заготовки в закрытом кристаллизаторе. Міжнародний збірник наукових праць, ДонНТУ, Вип. 36, Донецк – 2008,- с. 82...86.
57. Горбатенко В.П., Кушнерова Е.Ю., Беленький А.В., Карпачев В.М., Присяжная Л.Е. Влияние технологических параметров производства на качественные характеристики слитка при непрерывном литье серебра. Сб. трудов XIV Международной научно-технической конференции «Машиностроение и техносфера XXI века», - 2007г. Севастополь, с.195...199.
58. Кушнерова Е.Ю., Горбатенко В.П., Беленький А.В., Бредихин В.Н. Исследование процессов структурообразования в сплавах системы Ag – Cu – Zn. Сб. трудов XV Международной научно-технической конференции «Машиностроение и техносфера XXI века», Т1, 2008 г. Севастополь, -с.199...204.

Наукове видання

Іван Федорович Червоный
доктор технічних наук, професор
Віктор Миколайович Бредихін
кандидат технічних наук, доцент
Володимир Петрович Грицай
кандидат технічних наук, професор
Володимир Сергійович Ігнатьєв
кандидат технічних наук, професор
Анатолій Михайлович Верховлюк
доктор технічних наук,
ст. науковий співробітник
Георгій Анатолійович Поляков
старший науковий співробітник

КОЛЬОРОВА МЕТАЛУРГІЯ
УКРАЇНИ

Том 2

МЕТАЛУРГІЯ БЛАГОРОДНИХ МЕТАЛІВ

МОНОГРАФІЯ

Монографія містить відомості про сучасні технологічні схеми і апаратурне оформлення процесів при збагаченні, пірометалургійному виробництві, в т.ч. при афінажу, а також при виділенні з розчинів при гідрометалургійних процесах. Приведено не лише виконання вимог по отриманню відповідної якості і кількості цих металів і комплексність переробки руди, але і вимоги виконання усе зростаючих екологічних вимог, що підкреслює значущість залучення до сучасного технологічного процесу вторинної сировини, що містить благородні метали.
Монографія призначена для широкого круга наукових і інженерно-технічних працівників, виробничників - металургів, технологів, хіміків, збагачувачів, гірників і інших фахівців, діяльність яких пов'язана з переробкою рудної мінеральної сировини і відходів благородних металів, а також для аспірантів і студентів гірських і металургійних спеціальностей.

Підписано до друку 04.02.2015 р. Формат 60х84 1/32 Папір офсетний.
Умови. друк, арк. 20. Наклад 300 прим.
Видавничий договір № 8-15

Видавництво та друкарня "Технологічний Центр"
Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи ДК №4452 від 10.12.2012
Адреса: 61145, м. Харків, вул. Шатилова дача, 4
http://entc.com.ua/
